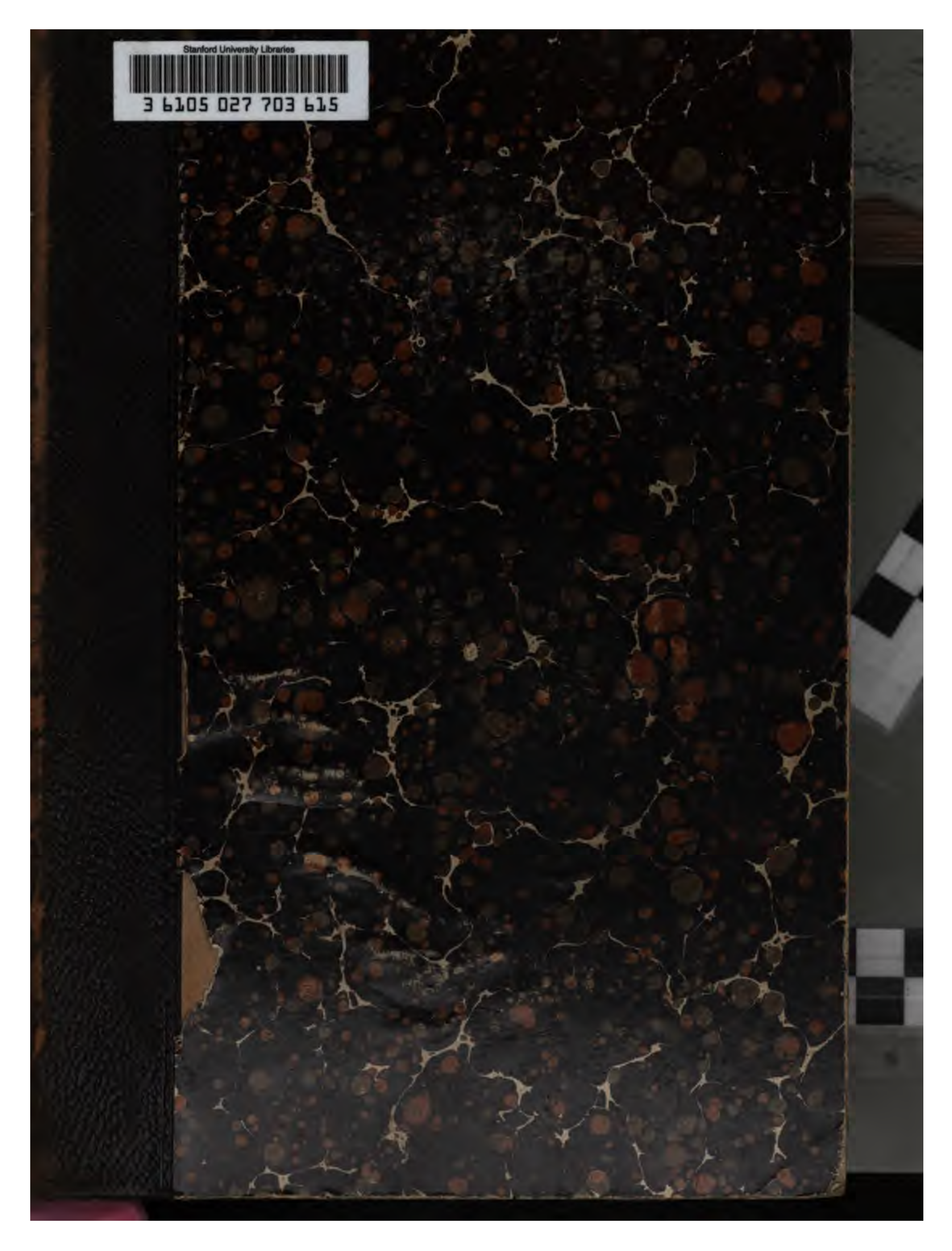
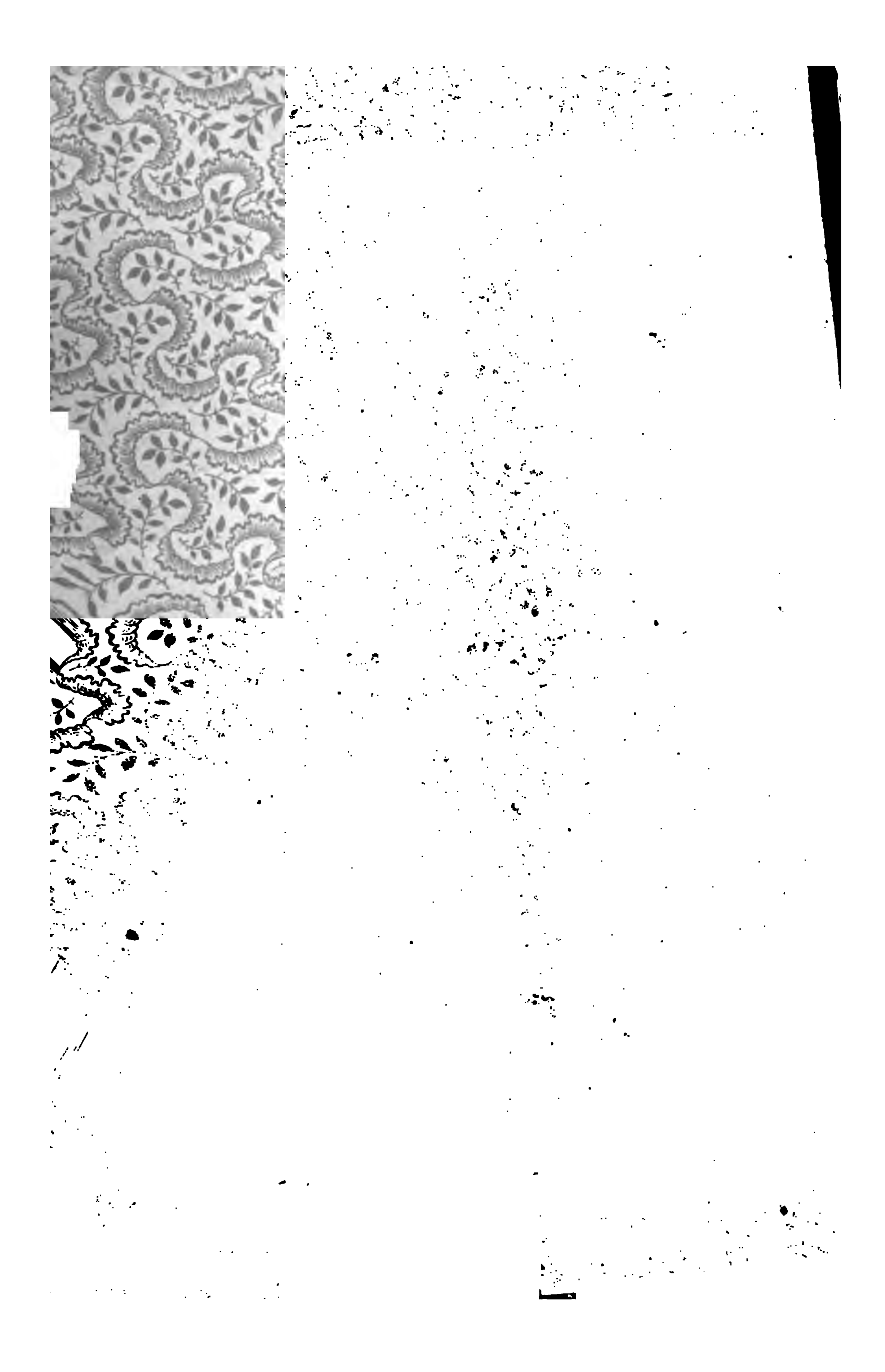

Stanford University Libraries
3 6105 027 703 615



Vorwort

zur zweiten Abteilung des dritten Bandes.

Die zweite Abteilung des dritten Bandes enthält die folgenden Kapitel:

Radioaktive Stoffe, bearbeitet von Dr. Richard Lucas, Leipzig.

Vanadin, bearbeitet von Dr. W. Prandtl, Privatdozent an der Universität München.

Mangan, Arsen, Antimon, bearbeitet von Dr. Fritz Ephraim, Privatdozent an der Universität Bern.

Tellur, Wismut, bearbeitet von Dr. W. Prandtl.

Text und Nachtrag berücksichtigt für die abgehandelten Elemente und Verbindungen die Literatur, über welche im Chemischen Centralblatt bis zum 1. Oktober 1907 referiert worden ist.

Bern, im März 1908.

Carl Friedheim.

Gmelin-Kraut's

Handbuch
der
anorganischen Chemie

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen

Herausgegeben von

C. Friedheim
o. ö. Professor an der Universität Bern

Siebente gänzlich umgearbeitete Auflage

Band III, Abteilung 2

Radioaktive Stoffe, bearbeitet von Dr. Richard Lucas, Leipzig. — **Vanadin,** bearbeitet von Dr. W. Prandtl, Privatdozent an der Universität München. — **Mangan, Arsen, Antimon,** bearbeitet von Dr. Fritz Ephraim, Privatdozent an der Universität Bern. — **Tellur, Wismut,** bearbeitet von Dr. W. Prandtl. — Die kristallographischen Angaben von Dr. H. Steinmetz, Assistent am Mineral. Institut der Universität München.



Heidelberg 1908
Carl Winter's Universitätsbuchhandlung

Berg- u. hüttenm. Ztg.	Berg- und hüttenmännische Zeitung, Leipzig.
Berl. Jahrb.	Berlinisches Jahrbuch der Pharmacie. Berlin 1795 bis 1841. 45 Bände.
Ber. Wien. Akad.	Sitzungsberichte der K. K. Akademie der Wissenschaften. Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse, Wien.
Bibl. univ.	Bibliothèque universelle. Sciences et Arts. Genève 1816 bis 1835. 60 Bände.
Boll. Chim. Farm.	Bolletino chimico farmaceutico, Mailand.
Br. Arch.	Archiv des Apothekervereins im nördlichen Deutschland von Rud. Brandes. 1822 bis 1831. 39 Bände. Schmalkalden, Lemgo.
Bull. Acad. Belg.	Bulletin de l'Academie royale des Sciences et Belles-Lettres de Belgique, Bruxelles.
Bull. Acad. Pétersb.	Bulletin de l'Académie impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg.
Bull. soc. chim.	Bulletin de la Société chimique, Paris.
Bull. soc. d'encourag.	Bulletin de la Société d'encouragement pour l'Industrie nationale, Paris.
Bull. soc. franç. minér.	Bulletin de la Société minéralogique de France, Paris.
Bull. soc. Mulhouse.	Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse.
Bull. soc. St. Pétersb.	Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft. St. Petersburg.
C.-B.	Chemisches Centralblatt, Hamburg, Leipzig und Berlin.
C.-B. Bakteriol.	Centralblatt für Bakteriologie u. Parasitenkunde. Jena.
C.-B. Med.	Centralblatt für innere Medizin. Leipzig.
C.-B. Physiol.	Centralblatt für Physiologie. Wien.
Chem. Gaz.	Chemical gazette v. W. Francis. 1842 bis 1859. London.
Chem. Ind.	Die chemische Industrie, Berlin.
Chem. N.	The Chemical News, London.
Chem. Soc. Quart. J.	Quarterly Journal of the Chemical Society of London. 1848 bis 1862. 15 Bände. London.
Chem. Ztg.	Chemiker-Zeitung, Cöthen.
Cimento	Il Cimento, Pisa.
Compt. chim.	Comptes rendus des travaux de chimie par Laurent et Gerhardt. Paris 1849 bis 1851.
Compt. rend.	Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, Paris.
Crell. Ann.	Chemische Annalen von Dr. Lorenz v. Crell. Helmstedt und Leipzig. 1784 bis 1804. 40 Bände.
Crell. chem. J.	Chemisches Journal von Dr. Lorenz Crell. Lemgo 1778 bis 1781. 6 Teile.
Crell. N. Entd.	Die neuesten Entdeckungen in der Chemie, von Dr. Lorenz Crell. Leipzig 1781 bis 1784. 12 Teile.
Danske Vidensk. Selsk. Forh.	Oversight over det Kgl. Danske Videnskabnes Selskabs Forhandlingen, Kopenhagen.
Dingl.	Dingler's Polytechnisches Journal, Stuttgart.
Edinb. J. of Sc.	The Edinburgh Journal of Science by D. Brewster. Edinburg und London 1824 bis 1829. 10 Bände.
Edinb. med. J.	Medical Journal Edinbourgh.
Edinb. phil. J.	The Edinburgh philosophical (und New philosophical) Journal by Rob. Jameson. 1819 bis 1826, 14 Bände; 1826 bis 1854, 57 Bände; 1855 bis 1864, 20 Bände.
Elektrochem. Z.	Elektrochemische Zeitschrift. Berlin.
Gazz. chim. ital.	Gazzetta chimica italiana, Palermo.
Gehl.	Neues allgemeines Journal der Chemie von A. F. Gehlen. Berlin 1803 bis 1805. 6 Bände. — Journal für die Chemie und Physik von A. F. Gehlen, Berlin, und Journal für die Chemie, Physik und Mineralogie von A. F. Gehlen. Berlin 1806 bis 1810. 9 Bände. Vorläufer von Schweigg.
Ges. Wiss. Götting.	Abhandlungen der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen.
Gilb.	Annalen der Physik, später der Physik und physikalischen Chemie von L. W. Gilbert. Halle und Leipzig 1799 bis 1824. 76 Bände. Vorläufer von Pogg.

Gren A. J. und Gren N. J.	Journal der Physik von F. A. Gren. Halle u. Leipzig 1790 bis 1794, 8 Bände. — 1795 bis 1797, 4 Bände.
Jahrb. Miner.	Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Palaeontologie, Stuttgart.
J. Am. Chem. Soc.	Journal of the american chemical Society, New York.
J. B.	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften; begründet von J. Liebig und H. Kopp, Gießen.
J. Chem. Soc.	Journal of the chemical Society, London.
J. Chim. méd.	Journal de Chimie médicale, Paris.
J. d'agric. prat.	Journal d'agriculture pratique, Paris.
Jenaische Z. oder Jenaische Z. Med. Naturw.	Jenaer Zeitschrift für Medizin und Naturwissenschaften, herausgegeben von der medizinisch-naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Jena. Leipzig 1864 bis 1871. 6 Bände.
J. f. Gasbel.	Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung, München.
J. of Phys. Chem.	The Journal of Physikal Chemistry, Ithaca, U. S. A.
J. Chim. Phys.	Journal de physique, de chimie, d'histoire naturelle et des arts par Rosier, dann von Delametherie, dann von Blainville. Paris 1771 bis 1823. 96 Bände.
J. Franklin Inst.	Journal of the Franklin Institute, Philadelphia.
Instit.	L'Institut; section des sciences mathém., physiques et naturelles. Dirigé par Arnoult. Paris.
J. Pharm. und N. J. Pharm.	Journal de pharmacie 1815 bis 1841, 27 Bände. Von 1842 ab Journal de pharmacie et de chimie. (s. d.)
J. Pharm. Chim.	Journal de Pharmacie et de Chimie, Paris.
J. Phys.	identisch mit J. Chim. Phys.
J. polytechn.	Journal de l'école polytechnique. Paris 1797. 22 Hefte.
J. prakt. Chem.	Journal für praktische Chemie, Leipzig.
J. prakt. Pharm.	Jahrbuch für praktische Pharmacie und verwandte Fächer von Herberger und Winckler, C. Hoffmann und Winckler, Walz und Winckler. Landau bis 1853. 27 Bände.
J. russ. phys. Ges.	Journal de la Société physico-chimique russe, St-Pétersbourg.
J. Sci. Coll. Tokio	The Journal of the College of science, imperial university of Tokio.
J. Soc. Chem. Ind.	Journal of the Society of chemical Industry, London.
Kastn. Arch.	Archiv für die gesamte Naturlehre, von 1830 an, mit dem 19. Bande unter dem Titel „Archiv für Chemie und Meteorologie" von K. W. G. Kastner. Nürnberg 1824 bis 1835. 27 Bände.
Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Forh.	Vgl. unter Danske.
K. Sv. Vet. Akad. Handl.	Kongliga Svenska vetenskaps Academien Handlingar, Stockholm.
Laboratory	Laboratory London 1867, 2 Bände.
Landw. Versuchsstat.	Die landwirtschaftlichen Versuchsstationen, Berlin.
Mag. Pharm.	Magazin der Pharmacie, zuerst von Haenle, dann von Geiger. Karlsruhe 1823 bis 1831. 36 Bände.
Mém. Acad. Pétersb.	Bulletin de l'académie impériale des sciences de St. Pétersbourg.
Mém. de l'acad. des scienc.	Mémoires de l'Académie des Sciences, Paris.
Monatsh.	Monatshefte für Chemie, Wien.
Monit. scient.	Moniteur scientifique de Quesneville, Paris.
Nat.	The Nature.
Naturw. Rdsch.	Naturwissenschaftliche Rundschau.
Nederl. Tijdschr. Pharm.	Nederlandsch Tydschrift voor Pharmacie, Chemie en Toxicologie onder redactie von Prof. H. Wefers Bettink en C. Guldensteeden Egeling, Haag 1884 bis 1902, erschien von 1868—1881 unter dem Titel Nieuw Tydschrift voor de Pharmacie in Nederland onder redactie von P. J. Haaxmann und 1882—1888 onder redactie von P. J. Haaxmann en W. A. L. Legebeke.
N. Edinb. Phil. J.	vgl. Edinb. phil. J.

N. Jahrb. Miner.	Neues Jahrbuch für Mineralogie. Stuttgart.
N. Jahrb. Pharm.	Neues Jahrbuch für Pharmacie und verwandte Fächer von G. F. Walz und F. L. Winckler, dann von F. Vorwerk. 1854 bis 1872, 38 Bände. Speyer.
Nova Acta Upsal.	Nova acta regiae societatis scientiarum. Upsala.
N. Quart. J. of sci.	The quarterly Journal of Science, Literatur and Art. London 1816 bis 1827, 22 Bände; New Series, 1827 bis 1830, 7 Bände.
N. Repert.	Neues Repertorium für Pharmacie, herausgegeben von L. A. Buchner. München 1852 bis 1876.
N. Tr.	Journal der Pharmacie und Neues Journal der Pharmacie von J. B. Trommsdorff. Leipzig 1794 bis 1816, 25 Bände, und 1817 bis 1834, 27 Bände.
Oefvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.	Oefversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademien Handlingar. Stockholm.
Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.	Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen. Wien.
Pasteur Ann.	Annales de l'institut Pasteur. Paris.
Pharm. Archs.	Pharmaceutical Archives.
Pharm. J.	The pharmaceutical Journal and Transactions, London.
Pharm. C.-B.	Chemisch pharmaceutisches Centralblatt, seit 1857 Chemisches Centralblatt.
Pharm. C.-H.	Pharmaceutische Centralhalle, Berlin.
Pharm. Post	Pharmaceutische Post, Wien.
Pharm. Rev.	Pharmaceutical Review.
Pharm. Trans.	vgl. Pharm. J.
Pharm. Viertelj.	Vierteljahrsschrift für praktische Pharmacie von C. C. Witstein. 1852 bis 1873, 22 Bände.
Pharm. Ztg.	Pharmaceutische Zeitung. Berlin.
Phil. Mag.	Philosophical Magazine and Journal, by Tilloch (and Taylor). London 1798 bis 1826, 68 Bände. Dann wieder von 1851 ab erscheinend.
Phil. Mag. Ann.	The Philosophical Magazine and Annals, by R. Taylor and R. Phillips. 1827 bis 1832, 11 Bände.
Phil. Mag. J.	The London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science, by Brewster, Taylor and R. Phillips. 1832 bis 1850, 37 Bände.
Phil. Trans.	vgl. Trans. Roy Soc.
Physikal. Z. [Phys. Zeitschr.]	Physikalische Zeitschrift (Riecke und Simon), Leipzig. Von 1899 ab.
Phys. Rev.	
Pogg.	Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von J. C. Poggendorf. Leipzig 1824 bis 1873. Von 1877 bis 1899 von Wiedemann. Von 1900 ab Drude's Annalen.
Polyt. Centr.	Polytechnisches Centralblatt, Berlin.
Polyt. Notizbl.	Polytechnisches Notizblatt, herausgegeben von R. Böttger. Frankfurt a. M. 1846, 49 Bände.
Proc. Am. Acad.	Proceedings of the American Academy of arts and sciences.
Proc. Chem. Soc.	Proceedings of the Chemical Society of London.
Proc. Roy. Soc.	Proceedings of the Royal Society of London.
Quart. Journ. of Sc.	vgl. N. Quart. J. of sci.
Rec. trav. chim. Pays-Bas	Receuil de travaux chimiques des Pays-Bas, Leiden.
Repert.	Repertorium für die Pharmacie von J. A. Buchner, der erste Band von A. F. Gehlen. Nürnberg und Erlangen 1815 bis 1851.
Répert. Chim. appl.	Répertoire de Chimie pure et appliquée. Comptes Rendus des applications de la Chimie en France et à l'Etranger, par Ch. Barreswill, avec la collaboration de Daniel Köchlin, Hervé Mangou, Em. Kopp, de Clermont pour la France; Knapp, Böttger, Sobrero, Rosing, Boutlerow pour l'Etranger. 5 vols. 8°. Paris 1858 bis 1863. Von 1864 ab unter dem Titel Bulletin de la Société chimique de Paris.

Report. of Pat. Invent. — Report. of Patent Inventions, London.
Riv. sc. indust. — Rivista scientifica industriale, Florenz.
Sächs. Ber. — Berichte der sächsischen Gesellschaft der Wissenschaft. Leipzig.
Scher. Ann. — Allgemeine Nordische Annalen für die Chemie von Al. Nic. Scherer. Petersburg 1819 bis 1822, 8 Bände.
Scher. J. — Allgemeines Journal der Chemie, herausgegeben von Dr. Al. Nic. Scherer. Leipzig 1799 bis 1803, 10 Bände.
Scher. N. Bl. — Nordische Blätter für die Chemie von Al. Nic. Scherer. Halle 1817, 1 Band.
Schw. — Journal für Chemie und Physik, herausgegeben von Dr. S. C. Schweigger, später in Verbindung mit D. Meinecke, dann mit Fr. W. Schweigger-Seidel, endlich von letzterem allein. Nürnberg und Halle 1811 bis 1833, 69 Bände. Vorgänger von J. prakt. Chem.
Schweiz. Wchschr. f. Pharm. — Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmacie, Zürich.
Sill. Amer. J. — vgl. Am. J. sci. (Sill.)
Sitzungsber. Bayr. Akad. — Sitzungsberichte der bayr. Akademie der Wissenschaften, München.
St. u. Eisen. — Stahl und Eisen. Düsseldorf.
Taschenb. — Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker, herausgegeben bis 1803 von Göttling, bis 1819 von Buchholz, bis 1829 von Trommsdorff. 1780 bis 1829, 50 Bände. Weimar und Jena.
Techn. J. B. — vgl. Wagners Jahresber.
Tidskr. för Phys. og Kem. — Tidsskrift en Nyt Tidsskrift for Physik og Kemi, Kopenhagen.
Trans. Nova Scot. Inst. — Transactions of the Nova Scotian Institute of Science, Halifax.
Trans. Roy. Soc. — Philosophical Transactions of the Royal Society of London.
Trans. Roy. Soc. of Edinbourgh — Transactions of the Royal society of Edinbourgh.
Upsala Förh. — Upsala Läkareförenings Förhandlingar.
Verh. physik. Ges. Berl. — Verhandlungen der physikal. Gesellschaft in Berlin, 1882—1892.
Vidensk. Selsk. Skr. — vgl. Danske Vidensk. Selsk. Forh.
Wagners Jahresber. — Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie, Leipzig.
Wied. Ann. [Ann. (Wied.)] — Annalen der Physik und Chemie (Wiedemann). Seit 1900 Annalen der Physik, Leipzig.
Wied. Ann. Beibl. — Beiblätter zu Wiedemann's Annalen, Leipzig.
Z. anal. Chem. — Zeitschrift für analytische Chemie, Wiesbaden.
Z. angew. Chem. — Zeitschrift für angewandte Chemie, Berlin.
Z. anorg. Chem. — Zeitschrift für anorganische Chemie, Hamburg und Leipzig.
Z. Biolog. — Zeitschrift für Biologie. München.
Z. Chem. — Kritische Zeitschrift für Chemie, Physik und Mathematik; nachher „Zeitschrift für Chemie und Pharmacie, Archiv und kritisches Journal". Herausgegeben von Erlenmeyer, Lewinstein u. a. 1858 bis 1864, 7 Jahrgänge. Erlangen. — Neue Folge, herausgegeben von Beilstein, Fittig und Hübner. Leipzig 1865 bis 1871, 7 Bände.
Z. compr. fl. Gase. — Zeitschrift für komprimierte und flüssigeGase. Weimar.
Z. Elektrochem. — Zeitschrift für Elektrochemie, Halle. I. Jahrg. (1894—1895) unter dem Titel: Zeitschr. f. Elektrotechnik u. Elektrochemie.
Z. ges. Naturw. — Zeitschrift für die gesamten Naturwissenschaften, herausgegeben von Giebel und Heintz, jetzt von Brandes unter dem Titel: Zeitschrift für Naturwissenschaften, Stuttgart.
Z. Hygiene — Zeitschrift für Hygiene. Leipzig.

Z. Kryst. — Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie, Leipzig.
Z. Pharm. — Zeitschrift für Pharmacie, bis 1860, herausgegeben von H. HIRZEL, Leipzig.
Z. Physik. — Zeitschrift für Physik und verwandte Wissenschaften von BAUMGARTNER, seit 1837 von HOLGER. Wien 1832 bis 1840, 7 Bände.
Z. physiol. Chem. — Zeitschrift für physiologische Chemie. Straßburg.
Z. physik. Chem. — Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöcheometrie und Verwandtschaftslehre, Leipzig.

Abkürzungen im Texte.

A. Alkohol.
abs. oder absol. absolut.
Ae. Aether.
äth. ätherisch.
alkal. alkalisch.
alkoh. alkoholisch.
At.-Gew. Atomgewicht.
Best. Bestimmung.
B. Bildung.
Bzl. Benzol.
ca. circa.
D. Dichte (Spez. Gewicht).
$D.^{16}$ Spez. Gew. bei 16°.
$D.^{20}_{4}$ Spez. Gew. bei 20°, bez. auf W. von 4°.
DD. Dampfdichte.
DE. Dielektrizitätskonstante.
Darst. Darstellung.
Dest. Destillation.
D. R.-P. Deutsches Reichs-Patent.
Einw. Einwirkung.
EMK. Elektromotorische Kraft.
Entw. Entwicklung.
F. Schmelzpunkt.
Fl. Flüssigkeit.
fl. flüssig.
Gew. Gewicht.
Ggw. Gegenwart.
gel. gelöst.
h. heiß.
Herst. Herstellung.
k. kalt.
K. elektr. Dissoz.-Konst.
Kp. Siedepunkt.
Kp_{760}. Siedepunkt bei 760 mm Druck.
konz. konzentriert.
korr. korrigiert.
l. löslich.
ll. leicht löslich.
Lsg. Lösung.
M. Masse.
Mol.-Gew. Molekulargewicht.
Mol.-Refr. Molekularrefraktion.
mkr. mikroskopisch.
n. normal: dagegen bedeutet:
N- an Stickstoff gebunden.
Nd. Niederschlag.
% Prozent.
‰ Promille.
%ig prozentig.
‰ig promillig.
Prod. Produkt.
Rk. Reaktion.
schm. schmelzend, schmilzt.
Schmp. Schmelzpunkt.
sd. siedend, siedet.
Sdp. Siedepunkt.
sll. sehr leicht löslich.
spez. Gew. spezifisches Gewicht.
swl. sehr wenig (schwer) löslich.
T. Teil, Teile.
Temp. Temperatur.
unl. unlöslich.
Unters. Untersuchung.
u. Mk. unter dem Mikroskop.
V. Vorkommen.
Verb. Verbindung.
verd. verdünnt.
Verf. Verfahren.
Vers. Versuch.
W. Wasser.
w. warm.
Wrkg. Wirkung.
wl. wenig (schwer) löslich.
wss. wässerig.
Zers. Zersetzung.
zers. zersetzend, zersetzt.
zl. ziemlich löslich.
zwl. ziemlich schwer löslich.
Zus. Zusammensetzung.

Durch Verdopplung des Endbuchstabens wird der Plural ausgedrückt, z. B.: Lsgg. Lösungen, Ndd. Niederschläge.

Inhalt

der zweiten Abteilung des dritten Bandes.

Radioaktive Stoffe.

Literatur: 1, 1048.

Abschnitt I. Ueberblick.

A. Geschichtliches: 1, 1048. — **B. Vorkommen der radioaktiven Stoffe:** 2, 1048. — **C. Natur der von den radioaktiven Stoffen ausgehenden Strahlen.** I. Allgemeines: 3, 1050. — II. Spezielles. A. α-Strahlen: 3, 1050. — B. β-Strahlen: 4, 1053. — C. γ-Strahlen: 5, 1053. — D. Sekundärstrahlen: 5, 1054. — **D. Emanation und induzierte Radioaktivität:** 6, 1055. — **E. Messmethoden.** I. Photographische Meth.: 6, 1056. — II. Phosphoreszenzmeth.: 6, 1056. — III. Elektrische Meth.: 6, 1056. — IV. Maßeinheiten: 7, 1056. — **F. Theorie der Radioaktivität:** 8, 1056.

Abschnitt II. Uranaktivität.

A. Uran: 9, 1056.
B. Uran X: 11, 1057.

Abschnitt III. Thoraktivität.

A. Geschichtliches: 11. — **B. Strahlung und Emanation:** 12. — **C. Eigenschaften der Emanation:** 12, 1058. — **D. Wärmeentwicklung:** 13. — **E. Thorium X:** 13, 1058. — **F. Verhalten von Thorium X-Lösungen:** 14. — **G. Induzierte Thoraktivität:** 14. — **H. Thorium A und Thorium B:** 15. — **J. Verhalten von Thorium A und Thorium B:** 15. — **K. Zur Frage nach dem Ursprung der Thoraktivität; Radiothorium:** 16, 1059. — **Mesothorium:** 1060.

Abschnitt IV. Radium.

A. Geschichtliches: 17.
B. Vorkommen: 17, 1060.
C. Darstellung: 18, 1061.
D. Eigenschaften. I. Stellung im periodischen System: 19. — II. Atomgewicht: 19, 1061. — III. Funkenspektrum: 20. — IV. Flammenspektrum: 20. — V. Analytisches Verhalten: 20 — VI. Radiumsalze a) Chem. und Physik. Eigenschaften: 21, 1062. — b) Strahlung der Radiumsalze: 22, 1062. — c) Gewichtsänderung und Selbstelektrisierung: 22, 1062. — d) Wärmeentwicklung: 22, 1062.
E. Wirkungen der Radiumstrahlen. I. Chem. Wirkungen: 24, 1063. — II. Physik. Wirkungen: 26, 1064. — III. Physiol. Wirkungen. α) Auf die Epidermis: 28. — β) Auf das Auge: 28, 1066. — γ) Auf Tiere und Pflanzen: 29. — δ) Auf Fermente usw.: 29.
F. Radiumemanation. I. Physik. Eigenschaften und Wirkungen: 30. — II. Gasnatur der Emanation. α) Diffusion: 30. — β) Verhalten gegen Druck: 30, 1066. — γ) Absorption: 30, 1067. — δ) Okklusion: 30, 1067. — ε) Kondensation: 31. — III Chem. und Physiol. Wirkungen der Emanation: 31, 1067. — IV. Sonstiges Verhalten: 31, 1068. — V. Spektrum: 31. — VI. Umwandlung der Emanation in Helium: 32, 1068.
G. Induzierte Radiumaktivität: 33, 1069.
H. Möglicher genetischer Zusammenhang von Ra und U: 35, 1071.

Abschnitt V. Polonium.

Zum ganzen Abschnitt siehe Nachtrag: 1073. — **A. Geschichtliches:** 35. — **B. Abscheidung:** 35. — **C. Spezifische Eigenschaften:** 35. — **D. Strahlung:** 36. — **E. Polonium und induzierte Radiumaktivität:** 36.

Abschnitt VI. Radiotellur.

Zum ganzen Abschnitt siehe Nachtrag: 1073. — **A. Geschichtliches:** 36. — **B. Darstellung:** 36. — **C. Eigenschaften:** 37. — **D. Chemisches Verhalten:** 37. — **E. Abklingen der Aktivität:** 38. — **F. Verhältnis zwischen Radiotellur, Polonium und Radium F:** 38.

Abschnitt VII. Radioaktives Blei.

A. Geschichtliches: 38. — **B. Konzentrierung**

der aktiven Komponente: 38, 1074. — C. Verhalten der Radiobleipräparate: 39. — D. Entziehung der Aktivität: 39. — E. Beziehungen zu RaD, RaE, RaF: 40, 1074.

Abschnitt VIII. Aktinium und Emanium. Zum ganzen Abschnitt siehe Nachtrag: 1075. — Geschichtliches: 40, 1075.

I. Aktinium. A. Darstellung und Eigenschaften: 40. — B. Emanation und induzierte Aktivität: 41, 1076. — C. Umwandlung der Emanation in Helium: 42, 1077. — D. Aktinium A und B: 42, 1077. — E. Restaktivität: 1077.

II. Emanium. A. Darstellung: 42. — B. Eigenschaften: 43. — C. Abklingende Aktivität: 44.

III. Aktinium-Emanium (Aktinium X -Emanium X): 44.

Abschnitt IX. Radioaktivität der Atmosphäre, der natürlichen Wässer und des Erdbodens.
A. Radioaktive Erscheinungen der Atmosphäre: 46, 1078. — B. Radioaktivität natürlicher Wässer, von Wasser- und Oelquellen: 48, 1079. C. Radioaktivität des Erdbodens: 50, 1081. — Uebersicht über die sämtlichen zurzeit (1907) bekannten radioaktiven Zerfallsprodukte: 1082.

Vanadin.

Literatur: 54.

Metall.

A. Geschichte: 55.
B. Vorkommen: α) Spezielle Vanadinmineralien: 55, 1084. — β) Akzessorisches Vorkommen von Vanadin in Mineralien: 59. — γ) Vorkommen in Gesteinen, Erzen, Thonen: 59, 1084. — δ) In Kohlen: 61. — ε) In Pflanzen: 61. — ζ) In Wasser: 61. — η) In Technischen Produkten. a) In Eisen, Hochofenschlacken: 61. — b) In Kupfererzen und den daraus gewonnenen Hüttenprodukten: 61. — c) In Thonwaren: 62. — d) Im Aetznatron, Aetzkali, sowie in Sodalaugen: 62. — ϑ) In der Sonne und Meteoriten: 62.
C. Darstellung: I. Des reinen Metalls. 1. Durch Reduktion von VCl_3 oder VCl_2 mit H: 62. — 2. Der festen Chloride mit Na: 62. — 3. Des V_2O_5 mit den Metallen der seltenen Erden: 63, 1084. — 4. Aus V_2O_5 im elektrischen Ofen: 63. — 5. Durch Elektrolyse wss. Vanadinlösungen: 63. — II. Darstellung von Legierungen des V mit anderen Metallen: 64, 1084.
D. Physikalische Eigenschaften des reinen Vanadins: 65, 1084.
E. Chemische Eigenschaften: 66, 1084.
F. Atomgewicht und Wertigkeit: 66, 1084.
G. Allgemeines über die Verbindungen des Vanadins: α) Spektrum: 67, 1084. — β) Physiologische und therapeutische Wirkung: 67.
H. Verwendung des Vanadins bzw. der Vanadinverbindungen. a) In der Metallurgie: 68, 1085. — b) In der Anilinschwarzfärberei: 69. — c) Zur Tintenbereitung: 69. — d) In der Photographie: 69. — e) Als Kontaktsubstanz: 70. — f) Zur Entfernung des As aus HCl: 70. — g) in der Therapie: 70. — h) Als Bronze: 70, 1085. — i) Als Reagenz im Laboratorium: 70, 1085.
J. Nachweis, Bestimmung und Trennung des Vanadins. I. Nachweis: 70. — II. Gewichtsanalytische Bestimmung: 71. — III. Maßanalytische Bestimmung: 71, 1085. — IV. Kolorimetrische Bestimmung: 72. — V. Trennung des Vanadins von anderen Körpern: 72, 1085. — VI. Bestimmung des V in Stahl, Gußeisen usw.: 73, 1085.

Vanadin und Wasserstoff.
Vanadinhydrid: 1085.

Vanadin und Sauerstoff.
Allgemeines: 73, 1085.
A. Vanadinoxydul. V_2O(?): 73.
B. VO. Vanadooxyd (Vanadinoxyd).
a) Wasserfreies: 73.
b) Wasserhaltiges. Vanadohydroxyd: 74.
c) Vanadosalze: 74, 1085.
C. V_2O_3. Vanadioxyd (Vanadintrioxyd).
a) Wasserfreies: 75.
b) Wasserhaltiges. $V(OH)_3$. Vanadihydroxyd: 75.
c) Vanadisalze: 76, 1085.
D. V_2O_4 (oder VO_2). Vanadyloxyd (Vanadintetroxyd, Vanadindioxyd).
a) Wasserfreies: 76.
b) Wasserhaltiges. V_2O_4,H_2O: 1086. $V_2O_4,7H_2O$. Vanadylhydroxyd: 77, 1086.
c) Vanadylverbindungen.
α) Mit Säuren: Vanadylsalze: 77.
β) Mit Basen: Vanadite: 78.
E. Intermediäre Oxyde.
I. Von bekannter Zusammensetzung.
a) V_4O_7: 78.
b) $3V_2O_4,V_2O_5$: 79.
c) V_2O_4,V_2O_5: 79.
d) $3(V_2O_4,V_2O_5).8H_2O$: 79.
e) $V_2O_4,2V_2O_5,8H_2O$: 79.
II. Von nicht bekannter Zusammensetzung.
a) Purpurfarbiges Vanadinoxyd: 79.

b) Grünes Vanadinoxyd: 79.
c) Gelbgrünes Vanadinoxyd: 79.
d) Pomeranzengelbes Vanadinoxyd: 80.

F. V_2O_5. Vanadinpentoxyd. (Vanadinsäure.)

I. Wasserfreies V_2O_5.
1. Bildung: 80. — 2. Darstellung. I. Aus Vanadinit. A. Auf nassem Wege: 80. — B. Auf trocknem Wege: 80. — II. Aus Rohmaterialien, welche V akzessorisch enthalten: 81. — III. Spezielle Darstellungsmethoden. a) Aus Frischschlacke von Taberg: 82. — b) Aus Uranerzen: 83, 1086. — c) Aus Permschem Roheisen: 84. — d) Aus Bauxit: 84. — e) Aus Thon: 84. — f. Aus Sandstein: 84. — 3. Reinigung: 84, 1086. — 4. Physikalische Eigenschaften: 85, 1086. — 5. Chem. Verhalten: 86. — A. Reduktion des V_2O_5. a) Auf trocknem Wege: 86, 1086. — b) In saurer wässriger Lösung: 86, 1086. — B. Verhalten gegen Säuren: 87. — C. Verhalten gegen Basen: 88. — a) Orthovanadate: 88. — b) Pyrovanadate: 88. — c) Metavanadate: 89. — d) Saure Vanadate: 89. — e) Allgemeines: 90.

II. Hydrate des V_2O_5.
α) Braunes $V_2O_5,2H_2O$ (sog. Pyrovanadinsäure): 90.
β) V_2O_5,H_2O (sog. Metavanadinsäure): 91.
γ) $3V_2O_5,2H_2O$(sog.Hexavanadinsäure): 91.
δ) Kolloidales Vanadinpentoxyd: 91, 1086.

G. Oxydationsprodukte des V_2O_5.
a) Uebervanadinsäure, Pervanadinsäure, HVO_4(?): 92, 1086.
b) Pyropervanadinsäure: 92, 1086.

Vanadin und Stickstoff.

I. Vanadinnitride.
a') V_2N: 1086.
a) VN. Vanadinmononitrid: 92.
b) VN_2. Vanadindinitrid: 92.

II. Derivate des Ammoniaks.

A. Ammoniumvanadite.
a) $2(NH_4)_2O,V_2O_4$: 93.
b) $(NH_4)_2O,2V_2O_4,3H_2O$: 93.

B. Ammoniumvanadate.
a) $(NH_4)_2O.V_2O_5$.
α) Weißes: 93.
β) Gelbes: 94.
b) $2(NH_4)_2O,3V_2O_5$ mit 4 oder 6 H_2O: 94.
c) $(NH_4)_2O,2V_2O_5$ mit 2 oder 3 H_2O: 95.
d) $3(NH_4)_2O,7V_2O_5,4H_2O$: 95.
e) $2(NH_4)_2O,5V_2O_5,10H_2O$: 95.
f) $(NH_4)_2O,3V_2O_5$.
α) Wasserfreies: 95.
β) Wasserhaltiges.
1. Mit $5H_2O$: 96.
2. Mit $6H_2O$: 96.
g) $(NH_4)_2O,6V_2O_5$: 96.
h) Von fraglicher Zusammensetzg.: 96.

C. Ammoniumpervanadat: 96.

C, b. Ammoniumpyropervanadat. $(NH_4)_4V_2O_{11}$: 1087.

D. Ammoniumvanadylvanadate.
a) $(NH_4)_2O,2V_2O_4,2V_2O_5,14H_2O$: 96.
b) $3(NH_4)_2O,2V_2O_4,4V_2O_5,6H_2O$: 97.
c) $(NH_4)_2O,V_2O_4,4V_2O_5,8H_2O$: 97.

III. Derivate des Hydroxylamins.
a) $HVO_3,2NH_3O,2NH_3$: 97.
b) $HVO_3,3NH_3O,2NH_3$: 97.
c) $VO_5N_3H_{10}$(?): 97.

IV. Derivate der Salpetersäure.
a) Vanadylnitrat: 98.
b) Vanadiumnitrat: 98.

Vanadin und Schwefel.

I. Vanadinsulfide.
a) V_2S_2. Vanadosulfid 98.
b) V_2S_3. Vanadintrisulfid: 98.
c) V_2S_5. Vanadiumsulfid: 99.

II. Vanadinoxysulfide: 99.

III. Sulfovanadite und Sulfovanadate: 99.
a) Sulfovanadite: 100.
b) Sulfovanadate: 100.
α) $(NH_4)_3VS_4$: 100.
β) $(NH_4)_4V_2S_6O$: 100.

IV. Vanadinsulfite.
a) Vanadylsulfit. $3VO_2,2SO_2,4^1/_2H_2O$: 101.
a') $2V_2O_4,3SO_2,10H_2O$: 1087.
b) Ammoniumvanadylsulfit.
α) $(NH_4)_2O,3VO_2,2SO_2,2H_2O$ (blaues Ammoniumtrivanadylsulfit): 101.
β) $(NH_4)_2O,VO_2,2SO_2,2H_2O$ (grünes Ammoniumvanadylsulfit): 101.

V. Vanadinsulfate.

A. Vanadoverbindungen.
a) $VSO_4,7H_2O$: 102.
b) $(NH_4)_2SO_4,VSO_4,6H_2O$: 102.

B. Vanadiverbindungen.
a') $V_2O_3,3SO_3$ bzw. $V_2(SO_4)_3$: 1087.
a) $V_2O_3,4SO_3,9H_2O$: 103, 1088.
ab) $V_2O_3,4SO_3,13H_2O$: 1088.
b') $V(NH_4)(SO_4)_2,6H_2O$: 1088.
b) $V(NH_4)(SO_4)_2,12H_2O$ (Vanadiammoniumalaun): 103.

C. Vanadylsulfate.

1. Neutrale Vanadylsulfate.
a) Wasserfreies. $V_2O_4,2SO_3(VOSO_4)$.
α) Lösliches: 104.
β) Unlösliches: 104.
b) Hydrate.
α) $2VOSO_4,3H_2O$: 105.
β) $VOSO_4,2H_2O$: 105.
γ) $2VOSO_4,5H_2O$: 105.
δ) $2VOSO_4,7H_2O$: 106.
ε) $2VOSO_4,10H_2O$: 106.
ζ) $2VOSO_4,13H_2O$: 106.

2. Saures Vanadylsulfat.
a) Wasserfreies. $2VO_2,3SO_3$: 107.
b) Hydrate.
αα) $2V_2O_4,5SO_3,18H_2O$: 1088.
α) $2VOSO_4,H_2SO_4,^1/_2H_2O$: 107.

β) $2VOSO_4,H_2SO_4,2H_2O$: 107.
γ) $2VOSO_4,H_2SO_4,3H_2O$: 107.
δ) $2VOSO_4,H_2SO_4,5H_2O$: 108.
δ') $V_2O_4,2SO_3,10H_2O$: 1088.
ε) $2VOSO_4,H_2SO_4,14H_2O$: 108.
ζ) $2V_2O_4,7SO_3,20H_2O$: 1089.
η) $2V_2O_4,9SO_3,22H_2O$ und $V_2O_4,5SO_3,12H_2O$: 1089.

3. Mischsalze des Vanadylsulfates.
a) $(NH_4)_2SO_4,2VOSO_4,H_2O$ (Ammoniumdivanadylsulfat): 108.
b) $(NH_4)_2SO_4,VOSO_4,3\frac{1}{2}H_2O$ (Ammoniumvanadylsulfat): 109.

D. Vanadiumsulfate.
1. Wasserfreie.
a) $V_2O_3,2SO_3$ (Vanadiumdischwefelsäureanhydrid): 109.
b) $V_2O_3,3SO_3$ (Vanadiumtrischwefelsäureanhydrid): 110.
2. Wasserhaltiges. $V_2O_3,3SO_3,4H_2O$: 110.
3. Verbindung fraglicher Zusammensetzung.
α) Unlösliches Vanadiumsulfat: 110.
β) Lösliches Vanadiumsulfat: 110.
4. Ammoniumvanadiumsulfat. $(NH_4)_2O,V_2O_3,2SO_3,4H_2O$: 110.

Vanadin und Selen.
A. $3V_2O_5,4SeO_2,4H_2O,xH_2O$ (Vanadiumselenit); Vanadinselenige Säure: 110, 1089.
B. Ammoniumvanadiumselenite.
α) $4(NH_4)_2O,6V_2O_5,5SeO_2,13H_2O$ (Rote Verbindung): 111, 1089.
β) $(NH_4)_2O,V_2O_5,2SeO_2$ oder $3[(NH_4)_2O,V_2O_5,2SeO_2],2H_2O$ (Gelbe Verbindung): 112.
C. Vanadinselensäure: 112.

Vanadin und Fluor.
A. Vanadiverbindungen.
a) $VFl_3,3H_2O$: 112.
b) Ammoniumvanadifluoride.
α) $3NH_4Fl,VFl_3$: 113.
β) $2NH_4Fl,VFl_3,H_2O$: 113.
γ) $NH_4Fl,VFl_3,2H_2O$: 113.
B. Vanadylverbindungen.
a) $VOFl_2,xH_2O$: 113.
b) Ammoniumvanadyloxyfluoride: 113.
α) $3NH_4Fl,VOFl_2$: 113.
β) $2NH_4Fl,VOFl_2$.
a) Wasserfreies: 114.
b) Mit 1 Mol. H_2O: 114.
γ) $7NH_4Fl,4VOFl_2,5H_2O$: 114.
C. Vanadiumverbindungen.
I. Ammoniumvanadiumoxyfluoride.
a) $3NH_4Fl,VO_2Fl$: 115.
b) $3NH_4Fl,2VO_2Fl$.
α) Wasserfrei: 11[?].
β) Mit 1 Mol H_2O: 116.
II. Ammoniumvanadiumoxyfluoride mit Fluorwasserstoff.
a) $HFl,9NH_4Fl,5VOFl_3$: 116, 1089.
b) $HFl,7NH_4Fl,4VO_2Fl$: 116.
D. Sog. Ammoniumfluorvanadate (?): 116.

Vanadin und Chlor.
I. Vanadinchloride.
A. Vanadochlorid. VCl_2.
α) Wasserfreies: 117.
β) VCl_2,xH_2O: 117.
B. Vanadichlorid. VCl_3.
α) Wasserfreies: 117.
β) $VCl_3,6H_2O$: 118.
C. Vanadylchlorid. VCl_4: 118.
II. Vanadinoxychloride.
A. V_2O_2Cl: 119.
B. $VOCl$: 120.
C. $VOCl_2$: 120.
D. $VOCl_3$: 120.
III. Vanadylchlorid mit Chlorwasserstoffsäure(?): 122.
IIIa. $(NH_4)_2VCl_5$: 1089.
IV. Vanadinsulfochlorid: 122.

Vanadin und Brom.
A. Vanadibromid. VBr_3.
a) Wasserfreies: 123.
b) Mit 6 Mol. H_2O: 123.
B. Vanadinoxybromide.
a) $VOBr_2$: 123.
b) $VOBr_3$: 124.
C. Vanadyloxyd mit Bromwasserstoffsäure: 124.

Vanadin und Jod.
A. Vanadijodid.
a) Wasserfreies: 124.
b) Mit 6 Mol. H_2O: 124.
B. Vanadyljodid: 125.
C. Vanadiumjodid (Vanadiumjodsäure).
a) $V_2O_5,J_2O_5,5H_2O$: 125.
b) $2V_2O_5,3J_2O_5,18H_2O$: 125.
D. Ammoniumvanadiumjodat. $3(NH_4)_2O,2V_2O_5,5J_2O_5,20H_2O$: 125.

Vanadin und Phosphor.
A. Phosphorvanadin: 125.
B. Vanadiphosphat: 125.
C. Vanadylphosphat: 125.
D. Vanadiumphosphate und Vanadiumvanadylphosphate: 125, 1090.
I. Orthophosphate.
a) Luteovanadiumphosphate.
α) $V_2O_5,P_2O_5,2H_2O,9aq$ (Luteovanadiumphosphat): 126.
β) $(NH_4)_2O,V_2O_5,P_2O_5,H_2O$ (Luteoammoniumvanadiumphosphat): 126.
γ) $(NH_4)_2,2V_2O_5,P_2O_5,7H_2O$ (Luteoammoniumdivanadiumphosphat): 127.
b) Purpureoverbindung. $7(NH_4)_2O,12V_2O_5,P_2O_5,2H_2O,24aq$ (Purpureoammoniumphosphorvanadat): 127.
II. Pyrophosphat (?): 127.
III. Ammoniumvanadylvanadiumphosphate: 127, 1090.
α) $7(NH_4)_2O,VO_2,18V_2O_5,2P_2O_5,50H_2O$: 127.
β) $7(NH_4)_2O,16VO_2,6V_2O_5,14P_2O_5,67H_2O$: 128.

γ) $5(NH_4)_2O,11VO_2,5V_2O_5,10P_2O_5,41H_2O$: 128.

Vanadin und Bor.
- **A. Vanadylborat**: 128.
- **B. Vanadiumborat**: 128.

Vanadin und Kohlenstoff.
- **A. Vanadinkarbid.** VC: 128.
- **B. Vanadylkarbonat**: 129.
- **C. Ammoniumvanadylkarbonat.** $3(NH_4)_2O,7VO_2.5CO_2,16H_2O$: 129.
- **D. Vanadylacetat**: 129.
- **E. Verbindungen des Vanadins mit Oxalsäure.**
  - a) Vanadiverbindung. $(NH_4)_3V(C_2O_4)_3,3H_2O$: 129.
  - b) Vanadylverbindungen.
    - 1. Vanadyloxalat: 129.
    - 2. Ammoniumvanadyloxalate.
      - α) $(NH_4)_2C_2O_4,2VOC_2O_4,6H_2O$: 130.
      - β) $(NH_4)_2C_2O_4,VOC_2O_4,2H_2O$: 130.
  - c) Vanadiumverbindungen.
    - 1. Vanadiumoxalat: 130.
    - 2. $3(NH_4)_2O.V_2O_3,4C_2O_3,4H_2O$: 130.
- **F. Verbindungen mit Weinsäure.**
  - 1. Vanadyltartrat: 131.
  - 2. Vanadiumtartrat: 131.
- **G. Verbindungen mit Cyanwasserstoffsäure.**
  - a) Vanadylcyanid: 131.
  - b) Vanado- und Vanadicyanwasserstoffsäure: 131
- **H. Verbindungen mit Rhodanwasserstoffsäure.**
  - a) Vanadiverbindungen.
    - α) Vanadirhodanid: 131.
    - β) Ammoniumvanadirhodanid: 131.
  - b) Ammoniumvanadylrhodanid: 132.
- **J. Weitere Verbindungen des Vanadins mit Kohlenstoff**: 132.

Vanadin und Kalium.
- **A. Kaliumvanadit**: 132.
- **B. Kaliumvanadate.**
  - a) $4K_2O,V_2O_5,30H_2O$: 133.
  - b) $3K_2O,V_2O_5$: 133.
  - c) $2K_2O.V_2O_5$: 133.
  - d) $5K_2O,4V_2O_5,7H_2O$: 134.
  - e) K_2O,V_2O_5.
    - α) Wasserfrei: 134.
    - β) Wasserhaltig.
      - 1. Mit 1 Mol H_2O: 134.
      - 2. Mit 7 Mol. H_2O: 135.
  - f) $11K_2O,12V_2O_5,3\frac{1}{2}H_2O$: 135.
  - g) $2K_2O,3V_2O_5,2H_2O$: 135.
  - h) $3K_2O,5V_2O_5,10H_2O$: 135.
  - i) $K_2O,2V_2O_5$.
    - α) $K_2O,2V_2O_5,4H_2O$: 135.
    - β) $2(K_2O.2V_2O_5),7H_2O$: 136.
    - γ) $K_2O.2V_2O_5,6H_2O$: 137.
    - δ) $K_2O,2V_2O_5$ mit 8 oder $10H_2O$: 137.
  - k) $2K_2O,5V_2O_5,12H_2O$: 137.
  - l) $K_2O,3V_2O_5$.
    - α) Wasserfrei: 137.
    - β) Wasserhaltig.
      - 1. $K_2O,3V_2O_5,6H_2O$: 137.
      - 2. $K_2O,3V_2O_5$ mit 1 bzw. $5H_2O$: 138.
  - m) $K_2O,4V_2O_5,1\frac{1}{2}H_2O$: 138.
  - n) $2K_2O,9V_2O_5$: 138.
- **C. Kaliumpervanadat.**
  - α) KVO_4: 138.
  - β) $K_{16}V_{10}O_{52},4H_2O$: 138.
  - γ) $K_4V_2O_{18},7H_2O$: 139.
  - δ) $K_4V_2O_{12},4H_2O$: 139.
- **D. Kaliumvanadylvanadate.**
  - α) $2K_2O,2V_2O_4,V_2O_5,6H_2O$: 139.
  - β) $5K_2O,2V_2O_4,4V_2O_5,H_2O$: 140.
- **E. Ammoniumkaliumvanadate**
  - α) $(NH_4)_2O,K_2O,2V_2O_5,1\frac{1}{2}H_2O$: 140.
  - β) $\frac{5}{3}$ fach saures Ammoniumkaliumvanadat.
    - 1. $3\left[\frac{NH_4}{4}\ \frac{3K}{4}\right]_2O,5V_2O_5,13H_2O$: 140.
    - 2. $K_2O,2(NH_4)_2O,5V_2O_5,9H_2O$: 140.
- **F. Kaliumoxysulfovanadate.**
  - a) $K_4V_2S_6O$.
    - α) Mit $3H_2O$: 140.
    - β) Mit $1\frac{1}{2}H_2O$: 141.
  - b) Gemischte Kalium- und Ammoniumsulfovanadate: 141.
- **G. Kaliumvanadylsulfite.**
  - α) $K_2O,2SO_2,3VO_2$: 141.
  - β) $K_2O,2SO_2,VO_2,5\frac{1}{2}H_2O$: 141.
- **H. Kaliumvanadinsulfate.**
  - a) Kaliumvanadosulfat. $K_2SO_4,VSO_4,6H_2O$: 141.
  - b) Kaliumvanadisulfat. $VK(SO_4)_2,12H_2O$: 142.
  - c) Kaliumvanadylsulfate: 142.
    - α) $K_2SO_4,2VOSO_4$: 142.
    - β) $K_2SO_4,VOSO_4,3H_2O$: 143.
  - d) Kaliumvanadiumsulfat: 143. $K_2O,V_2O_5,2SO_3,6H_2O$: 143.
- **J. Kaliumvanadinselenite.**
  - α) $4K_2O,6V_2O_5,5SeO_2,13H_2O$: 143.
  - β) $K_2O,V_2O_5,2SeO_2$: 143.
  - γ) Orangefarbene Kaliumvanadinselenite.
  - αα) $3K_2O,5V_2O_5,16SeO_2,40H_2O$: 1090.
  - ββ) $4K_2O,6V_2O_5,21SeO_2,37H_2O$: 1090.
  - γγ) $2K_2O,3V_2O_5,12SeO_2,12H_2O$: 1090.
  - δδ) $5K_2O,10V_2O_5,26SeO_2,43H_2O$: 1090.
- **K. Kaliumvanadinfluoride.**
  - a) Kaliumvanadifluorid. $4KFl,V_2Fl_6,2H_2O$: 143.
  - b) Kaliumvanadyloxydifluoride.
    - α) $2KFl,VOFl_2$: 144.
    - β) $7KFl,3VOFl_2$: 144.
  - c) Kaliumvanadiumoxyfluoride.
    - α) $4KFl.VFl_5,VOFl_3$: 144.
    - β) $2KFl,VOFl_3$: 144
    - γ) $6KFl,V_2O_5,2VOFl_3,2H_2O$: 145.
    - δ) $2KFl,VO_2Fl$: 145.
    - ε) $3KFl,2VO_2Fl$: 146.
  - d) Kaliumvanadiumoxyfluoride mit Fluorwasserstoff.
    - α) $3KFl,HFl,2VOFl_3$: 146.
    - β) $3KFl,3HFl,2VOFl_3$: 146.
  - e) Sog. Kaliumfluorvanadate: 147.
- **L. Kaliumvanadichlorid.**
  - α) $KVCl_4$: 147.
  - β) K_2VCl_5: 147.
- **M. Kaliumvanadinphosphorverbindungen.**
  - I. Kaliumvanadiumphosphate

a) Luteokaliumvanadiumphosphate.
α) $2K_2O,V_2O_5,P_2O_5$: 147.
β) $K_2O,2V_2O_5,P_2O_5,7H_2O$: 147.
γ) $3K_2O,2V_2O_5,2P_2O_5,5H_2O$: 147.
δ) $3K_2O,6V_2O_5,4P_2O_5,21H_2O$: 147.
b) Purpureokaliumvanadiumphosphate.
α) $7K_2O,12V_2O_5,P_2O_5,26H_2O$: 147.
β) $13K_2O,22V_2O_5,2P_2O_5,58H_2O$: 147.
γ) $15K_2O,25V_2O_5,2P_2O_5,76H_2O$: 148.
II. Kaliumvanadylvanadiumphosphate: 1091.
α) $5K_2O,12VO_2,6V_2O_5,12P_2O_5,40H_2O$: 148.
β) $7K_2O,14VO_2,6V_2O_5,12P_2O_5,52H_2O$: 148.

N. Kaliumvanadinkohlenstoffverbindungen.
I. Kaliumvanadinoxalate.
a) Kaliumvanadioxalat. $K_3V(C_2O_4)_3,3H_2O$: 148.
b) Kaliumdivanadyloxalat. $K_2C_2O_4,2VOC_2O_4,4H_2O$: 148.
c) Kaliumvanadiumoxalat. $3K_2O,V_2O_5,4C_2O_3,6H_2O$: 149.
II. Kaliumvanadyltartrat: 149.
III. Kaliumvanadincyanide.
a) Kaliumvanadocyanid. $K_4V(CN)_6,3H_2O$: 149.
b) Kaliumvanadicyanid. $K_3V(CN)_6$: 149.
c) $4KCN,K_4V_2O_7,14H_2O$: 150.
IV. Kaliumvanadinrhodanide.
a) Kaliumvanadirhodanid. $3KCNS,V(CNS)_3,4H_2O$: 150
b) Kaliumvanadylrhodanid. $K_2VO(CNS)_4,5H_2O$: 151.

Vanadin und Rubidium.
A. Rubidiumvanadinsulfate.
a) Rubidiumvanadosulfat. $Rb_2SO_4,VSO_4,6H_2O$: 151.
a') $RbV(SO_4)_2,6H_2O$: 1091.
b) Rubidiumvanadisulfat. $RbV(SO_4)_2,12H_2O$: 151.
B. Rubidiumvanadichlorid. Rb_2VCl_5,H_2O: 152.

Vanadin und Cäsium.
A. Cs_2O,V_2O_5: 152.
B. Cäsiumvanadisulfat. $CsV(SO_4)_2,12H_2O$: 152.
C. Cäsiumvanadichlorid: 152.

Vanadin und Lithium.
A. Lithiumvanadate.
a) $4Li_2O,V_2O_5$.
α) Mit 1 Mol. H_2O: 152.
β) Mit 14 Mol. H_2O: 152.
b) $3Li_2O,V_2O_5$.
α) Wasserfrei: 153.
β) Mit 6 Mol. H_2O: 153.
c) $2Li_2O,V_2O_5$.
α) Mit 4 Mol. H_2O: 153.
β) Mit 6 Mol. H_2O: 153.
d) $3Li_2O,2V_2O_5,15H_2O$: 153.
e) $Li_2O,V_2O_5,4H_2O$: 153.
f) $5Li_2O,6V_2O_5,30H_2O$: 153.
g) $3Li_2O,4V_2O_5,12H_2O$: 153.
h) $2Li_2O,3V_2O_5,15H_2O$: 154.
i) $3Li_2O,5V_2O_5,14H_2O$: 154.
k) $Li_2O,2V_2O_5,9H_2O$: 154.
l) $Li_2O,2V_2O_5$ mit 8 oder 12 Mol. H_2O: 154.
B. Lithiumpervanadat. $LiVO_4$: 154.
C. Lithiumvanadiumselenit. $4Li_2O,6V_2O_5,5SeO_2,30H_2O$: 1091.

Vanadin und Natrium.
A. Natriumvanadit.
α) $Na_2O,2V_2O_4,4H_2O$: 155.
β) $Na_2O,2V_2O_4,7H_2O$: 155.
B. Natriumvanadate: 155.
a) $4Na_2O,V_2O_5$ mit 30 oder 26 Mol. H_2O: 155.
b) $3Na_2O,V_2O_5$.
α) Wasserfrei: 155.
β) $Na_3VO_4,7H_2O$: 155.
γ) $Na_3VO_4,10H_2O$: 156.
δ) $Na_3VO_4,12H_2O$: 156, 1091.
ε) $Na_3VO_4,16H_2O$: 156.
c) $2Na_2O,V_2O_5$.
α) Wasserfrei: 156.
β) Mit 18 Mol. H_2O: 156.
γ) Mit 8 Mol. H_2O: 157.
d) $3Na_2O,2V_2O_5$ mit 2 oder 6 Mol. H_2O: 157.
e) Na_2O,V_2O_5.
α) Wasserfrei: 157.
β) Mit 2 Mol. H_2O: 158.
γ) Mit $2^1/_2$, 3 oder 4 Mol. H_2O: 158.
f) $2Na_2O,3V_2O_5$.
α) Mit 10 Mol. H_2O: 158.
β) Mit 16 Mol. H_2O: 158.
γ) Mit 18 Mol. H_2O: 158.
g) $5Na_2O,8V_2O_5,39H_2O$: 159.
g') $3Na_2O,5V_2O_5,22H_2O$: 1091.
h) $4Na_2O,7V_2O_5,33H_2O$: 159.
i) $Na_2O,2V_2O_5$.
α) Mit 9 Mol. H_2O: 159.
β) Mit 5 Mol. H_2O: 159.
k) $2(2Na_2O,5V_2O_5),7H_2O$: 159.
l) $3Na_2O,8V_2O_5,24H_2O$: 160.
m) $Na_2O,3V_2O_5$.
α) Mit 9 Mol. H_2O: 160.
β) Mit 3 Mol. H_2O: 160.
n) $Na_2O,4V_2O_5$ mit $7^1/_2$ oder $8^1/_2$ Mol. H_2O: 160.
C. Ammoniumnatriumvanadate.
α) $^7/_4$ fach saures Salz. $4[(NH_4)^6/_{11},Na^5/_{11}]_2O,7V_2O_5,17^1/_2H_2O$: 160.
β) $^5/_3$ fach saures Salz. $2(NH_4)_2O,Na_2O,5V_2O_5,15H_2O$: 160.
D. Kaliumnatriumvanadate.
α) $2K_2O,3V_2O_5,4(2Na_2O,3V_2O_5),35H_2O$: 160.
β) $2(2K_2O,3V_2O_5),3(2Na_2O,3V_2O_5),30H_2O$: 161.
E. Natriumpervanadat. $NaVO_4$: 161.
F. Natriumvanadylvanadate.
a) $Na_2O,V_2O_4,5V_2O_5$: 161.
b) $2Na_2O,2V_2O_4,V_2O_5,13H_2O$: 161.
G. Natriumsulfovanadate.
a) Na_3VS_3O.
α) Wasserfrei: 161.
β) Mit 5 Mol. H_2O: 162.

b) $Na_3VSO_3,10H_2O$: 162.
c) $Na_4V_2O_2S_5$: 162.
H. Natriumvanadylsulfite.
a) $Na_2O,3VO_2,2SO_2,4H_2O$: 163.
b) $Na_2O.VO_2.2SO_2,5H_2O$: 163.
I. Natriumvanadinsulfate.
a) **Natriumvanadisulfat.** $NaV(SO_4)_2,12H_2O$: 163.
b) **Natriumvanadylsulfate.**
α) $Na_2SO_4,2VOSO_4,2^1/_2H_2O$: 163.
β) $Na_2SO_4,VOSO_4,4H_2O$: 163.
J. Natriumvanadiumselenite.
a) $4Na_2O,6V_2O_5,5SeO_2,20H_2O$ (Rote Verbindung): 1091.
b) Orangefarbene Natriumvanadiumselenite.
α) $2Na_2O,7V_2O_5,10SeO_2,5H_2O,8aq$: 1092.
β) $2Na_2O,7V_2O_5,12SeO_2,45H_2O$: 1092.
γ) $2Na_2O,7V_2O_5,12SeO_2,90H_2O$: 1092.
K. Natriumvanadinfluoride.
a) Natriumvanadifluorid. $5NaFl,V_2Fl_6,H_2O$: 164.
b) Natriumvanadyloxydifluorid. $8NaFl,3VOFl_2,2H_2O$: 164.
c) $3NaFl,VOFl_3,VO_2Fl,H_2O$(?): 164.
d) Sog. Natriumfluorvanadate: 164.
e) Natriumvanadat-Natriumfluorid. $2Na_3VO_4,NaFl,19H_2O$: 164.
L. Natriumvanadylvanadiumphosphat. $4Na_2O,VO_2,4V_2O_5,5P_2O_5,37H_2O$: 164.
M. Natriumtetraborat und Vanadinsäure: 165.
N. Natriumvanadinkohlenstoffverbindungen.
I. Verbindungen mit Oxalsäure.
a) Natriumdivanadyloxalat. $Na_2C_2O_4,2VOC_2O_4,8^1/_2H_2O$: 165.
b) Natriumvanadiumoxalat. $3Na_2O,V_2O_3,4C_2O_3,6H_2O$: 165.
II. Natrium-Vanadirhodanid. $3NaSCN,V(CNS)_3,12H_2O$: 165.

Vanadin und Baryum.
A. Baryumvanadit. $BaO,2V_2O_4$ **mit 4 oder 5 Mol.** H_2O: 166.
B. Baryumvanadate.
a) Baryumorthovanadat: 166.
b) $2BaO.V_2O_5$: 166.
c) BaO,V_2O_5.
α) Wasserfrei: 166.
β) Mit 1 Mol. H_2O: 166.
d) $4BaO,5V_2O_5,24H_2O$: 167.
e) $2BaO,3V_2O_5,14H_2O$: 167.
f) $3BaO,5V_2O_5,19H_2O$: 167.
C. Baryumpervanadat. $Ba(VO_4)_2$: 168.
D. Baryumsulfovanadat: 168.
E. Baryumvanadinfluorid. $BaFl_2,VO_2Fl$: 168.
F. Baryumbrom- und -jodvanadate.
α) $BaBr_2,3[Ba_3(VO_4)_2]$: 168.
β) $BaJ_2,3[Ba_3(VO_4)_2]$: 168.
G. Baryumvanadiumoxalat. $3BaO,V_2O_3,4C_2O_3,15H_2O$: 168.

Vanadin und Strontium.
A. [illegible]vanadate.
[illegible] O,V_2O_5: 169.
[illegible] $O_5,4H_2O$: 169.
c) $3SrO,4V_2O_5,14H_2O$: 169.
d) $4SrO,7V_2O_5,30H_2O$: 169.
e) $SrO,2V_2O_5,9H_2O$: 169.
f) $2(SrO,3V_2O_5),27H_2O$: 170.
g) $SrO,4V_2O_5,11H_2O$: 170.
B. Strontiumkaliumvanadate.
α) $K_2O,3SrO,7V_2O_5,20H_2O$: 170.
β) $K_2O,3SrO,7V_2O_5,30H_2O$: 171.
γ) $2K_2O,2SrO,7V_2O_5,18H_2O$: 171.
C. Strontiumpervanadat. $Sr(VO_4)_2$: 171.
D. Strontiumbrom- und -jodvanadate.
a) $SrBr_2,3[Sr_3(VO_4)_2]$: 171.
b) $SrJ_2,3[Sr_3(VO_4)_2]$: 171.
E. Strontiumsulfovanadat?: 171.

Vanadin und Calcium.
A. Calciumvanadate.
a) $2CaO,V_2O_5$.
α) Mit $2^1/_2$ Mol. H_2O: 172.
β) Mit 2 Mol. H_2O: 172.
b) $CaO V_2O_5$.
α) Mit 3 Mol. H_2O: 172.
β) Mit 4 Mol. H_2O: 172.
c) $3CaO,4V_2O_5,15H_2O$: 172.
d) $CaO,2V_2O_5$.
α) Mit 6 Mol. H_2O: 172.
β) Mit 9 Mol. H_2O: 173.
e) $3CaO,7V_2O_5,7H_2O$(?): 173.
f) $3CaO,8V_2O_5,26H_2O$: 173.
g) $CaO.3V_2O_5,12H_2O$: 173.
B. Calciumkaliumvanadat. $CaO,4K_2O,10V_2O_5,22H_2O$: 173.
C. Calciumpervanadat. $Ca(VO_4)_2$: 173.
D. Calciumhalogenovanadate.
a) Calciumvanadat mit Calciumchlorid. $CaCl_2,Ca_3(VO_4)_2$: 174.
b) $CaBr_2,Ca_3(VO_4)_2$: 174.
c) $CaBr_2,3[Ca_3(VO_4)_2]$: 174.
d) $CaJ_2,3[Ca_3(VO_4)_2]$: 174.
E. Calciumsulfovanadat?: 174.

Vanadin und Magnesium.
A. Magnesiumvanadate.
a) $MgO,V_2O_5,6H_2O$: 174.
b) $2(2MgO,3V_2O_5),19H_2O$: 174.
c) $3MgO,5V_2O_5,28H_2O$: 175.
d) $MgO,2V_2O_5$.
α) Mit 8 Mol. H_2O: 175.
β) Mit 9 Mol. H_2O: 176.
B. Magnesiumvanadichlorid.

Vanadin und Beryllium.
Berylliumvanadat: 176.

Vanadin und Aluminium.
A. Aluminiumvanadin: 176.
B. Aluminiumvanadate: 176.

Vanadin und Titan: 176.

Vanadin und Silicium.
A. Siliciumvanadin. Vanadinsilicide
a) V_2Si: 176.
b) VSi_2: 177.
B. Vanadylsilikat: 177.
C. Vanadylsilicofluorid: 177.
D. Vanadiumsilicofluorid: 178.
E. Sog. Phosphorkieselvanadinsäure: 178.

Vanadin und Chrom.
- A. **Chromivanadat**: 178.
- B. **Ammoniumvanadiumchromat.** $2(NH_4)_2O, V_2O_5, 2CrO_3, 7H_2O$: 178.

Vanadin und Wolfram.
- A. **Vanadylwolframat**: 179.
- B. **Schwefelwolframvanadin**: 179.
- C. **Vanadiumwolframate.**
  - Allgemeines: 179.
  - I. Vanadinwolframsäure.
    - α) $4V_2O_5, 16WO_3, 41H_2O$: 179.
    - β) $V_2O_5, 10WO_3, 22H_2O$: 180.
    - γ) $V_2O_5, 18WO_3, 36H_2O$: 180.
  - II. Vanadinwolframate.
    - a) Ammoniumvanadinwolframate.
      - α) $(NH_4)_2O, 3V_2O_5, WO_3, 6H_2O$: 180.
      - β) $3[3(NH_4)_2O, 7V_2O_5], 5[5(NH_4)_2O, 12WO_3], 58H_2O$ (?): 180.
      - γ) $7(NH_4)_2O, 4V_2O_5, 14WO_3, 16H_2O$: 180
      - δ) $2(NH_4)_2O, V_2O_5, 4WO_3$.
        - 1. Mit $3^1/_4$ Mol. H_2O: 181.
        - 2. Mit 4 Mol. H_2O: 181.
      - ε) $4(NH_4)_2O, 3V_2O_5, 12WO_3, 30H_2O$ 181.
      - ζ) $2(NH_4)_2O, V_2O_5, 5WO_3, 10H_2O$: 181.
      - η) $4(NH_4)_2O, V_2O_5, 5WO_3, 13H_2O$: 181.
    - b) Kaliumvanadinwolframate.
      - α) $2K_2O, V_2O_5, 4WO_3, 8^1/_4H_2O$: 181.
      - β) $4K_2O, 3V_2O_5, 12WO_3, 30H_2O$: 182.
    - c) Natriumvanadinwolframate.
      - α) $2Na_2O, V_2O_5, 4WO_3, 14^1/_2H_2O$: 182.
      - β) $4Na_2O, 3V_2O_5, 12WO_3, 38H_2O$: 182.
      - γ) $5Na_2O, 3V_2O_5, 6WO_3, 38H_2O$: 183.
      - δ) $7Na_2O, V_2O_5, 12WO_3, 29H_2O$: 183.
      - ε) $8Na_2O, V_2O_5, 14WO_3$, 60 oder 66 H_2O: 183.
    - d) Natriumkaliumvanadinwolframate: 183.
      - α) $5(5Na_2O, 3V_2O_5, 6WO_3, 24H_2O), (5K_2O, 3V_2O_5, 6WO_3, 24H_2O)$: 183.
      - β) $(5Na_2O, 3V_2O_5, 6WO_3, 21H_2O, 4(5K_2O, 3V_2O_5, 6WO_3, 21H_2O)$: 184.
      - γ) $4(5Na_2O, 3V_2O_5, 6WO_3, 24H_2O), 3(5K_2O, 3V_2O_5, 6WO_3, 24H_2O)$: 184.
    - e) Baryumvanadinwolframate.
      - α) $2BaO, V_2O_5, 4WO_3, 11^1/_4$ oder $13H_2O$: 184.
      - β) $4BaO, 3V_2O_5, 12WO_3, 30H_2O$: 185.
      - γ) $2(2BaO, 5V_2O_5), 3(5BaO, 12WO_3), 94H_2O$: 185.
    - f) Strontiumvanadinwolframat. $2(2SrO, 5V_2O_5), 3(5SrO, 12WO_3), 122H_2O$: 185.
    - g) Calciumvanadinwolframat. $2CaO, V_2O_5, 2WO_3, 12H_2O$: 185.
    - h) Magnesiumnatriumvanadinwolframat. $(Na_2O, MgO, 3V_2O_5), (5Na_2O, 12WO_3), 42H_2O$: 185.
    - i) Aluminiumnatriumvanadinwolframat. $4(Al_2O_3, 9V_2O_5), 3(9Na_2O, Al_2O_3, 48WO_3), 504H_2O$?: 186.
- D. **Vanadylvanadinwolframate.**
  - a) $6(NH_4)_2O, 3VO_2, 2V_2O_5, 12WO_3, 12H_2O$?: 186.
  - b) Kaliumvanadylvanadiumwolframat: 186.
  - c) $6Na_2O, 3VO_2, 2V_2O_5, 12WO_3, 43H_2O$ (?): 186.
- E. **Ammoniumphosphorvanadinwolframate.**
  - a) $(NH_4)_2O, P_2O_5, V_2O_3, WO_3, xH_2O$: 186.
  - b) $15(NH_4)_2O, 2P_2O_5, 6V_2O_3, 44WO_3, 106H_2O$ (?): 186.
  - c) $14(NH_4)_2O, 2P_2O_5, 7V_2O_3, 31WO_3, 78H_2O$ (?): 187.
- F. **Phosphorvanadiumwolframate.**
  - a) Ammoniumphosphorvanadiumwolframate.
    - α) $13(NH_4)_2O, 2P_2O_5, 8V_2O_5, 34WO_3, 86H_2O$ (?): 187.
    - β) $10(NH_4)_2O, 3P_2O_5, V_2O_5, 60WO_3, 60H_2O$: 187.
    - γ) $5(NH_4)_2O, P_2O_5, 3V_2O_5, 16WO_3, 37H_2O$: 187.
  - b) Kaliumphosphorvanadiumwolframate.
    - α) $8K_2O, 3P_2O_5, 4V_2O_5, 18WO_3, 32H_2O$: 188.
    - β) $3K_2O, P_2O_5, V_2O_5, 7WO_3, 11H_2O$: 188.
  - c) Baryumphosphorvanadiumwolframat. $18BaO, 3P_2O_5, 2V_2O_5, 60WO_3, 144H_2O$: 188.
- G. **Ammoniumphosphorvanadivanadiumwolframat.** $14(NH_4)_2O, 2P_2O_5, 3V_2O_3, 7V_2O_5, 27WO_3, 66H_2O$: 188.
- H. **Baryumphosphorvanadylvanadiumwolframat.** $18BaO, 3P_2O_5, VO_2, V_2O_5, 60WO_3, 150H_2O$: 188.
- J. **Silicovanadinwolframate.**
  - a) Ammoniumsilicovanadiumwolframate.
    - α) $3(NH_4)_2O, SiO_2, V_2O_5, 9WO_3$ mit 23 oder 24 Mol. H_2O: 189.
    - β) $3(NH_4)_2O, SiO_2, V_2O_5, 10WO_3, 21H_2O$: 189.
  - b) Kaliumsilicovanadinwolframate.
    - α) $7K_2O, 2SiO_2, 3V_2O_5, 18WO_3, 42H_2O$: 189.
    - β) $6K_2O, 2SiO_2, 3V_2O_5, 18WO_3, 31H_2O$: 190.
    - γ) $3K_2O, SiO_2, V_2O_5, 10WO_3, 22H_2O$: 190.
  - c) Kaliumammoniumsilicovanadinwolframat. $3(^1/_6(NH_4)_2O, ^5/_6K_2O), SiO_2, V_2O_5, 10WO_3, 23H_2O$: 190.
  - d) Natriumsilicovanadinwolframat. $3Na_2O, SiO_2, V_2O_5, 10WO_3, 29H_2O$: 190.
  - e) Baryumsilicovanadinwolframate.
    - α) $7BaO, 2SiO_2, 3V_2O_5, 18WO_3, 83H_2O$: 191.
    - β) $6BaO, 2SiO_2, 3V_2O_5, 18WO_3, 50H_2O$: 191.
    - γ) $3BaO, SiO_2, V_2O_5, 10WO_3, 28H_2O$: 191.

f) **Ammoniumkaliumbaryumsilicovanadinwolframat.** $(NH_4)_2O,K_2O,BaO,SiO_2,V_2O_5,10WO_3,25H_2O$: 191.

Vanadin und Molybdän: 191.

A. Vanadiummolybdate.

Allgemeines: 192.

a) $V_2O_5,8MoO_3,5H_2O$: 195.

b) Ammoniumvanadinmolybdate.

α) $4(NH_4)_2O,12V_2O_5,5MoO_3,24H_2O$: 195.

β) $(NH_4)_2O,2V_2O_5,2MoO_3,8H_2O$: 195.

γ) $2(NH_4)_2O,3V_2O_5,4MoO_3,11H_2O$:195.

δ) $5(NH_4)_2O,4V_2O_5,6MoO_3$ mit 12 oder 14 Mol. H_2O: 195.

ε) $(NH_4)_2O,V_2O_5,2MoO_3,4H_2O$: 196.

ζ) $3(NH_4)_2O,2V_2O_5,4MoO_3$ mit 7, 9 oder 11 Mol. H_2O: 196.

η) $5(NH_4)_2O,3V_2O_5,7MoO_3$ mit 13 oder 16 Mol. H_2O: 196.

ϑ) $3(NH_4)_2O,2V_2O_5,5MoO_3$: 197.

ι) $2(NH_4)_2O,2V_2O_5,5MoO_3,8H_2O$: 197.

ϰ) $3(NH_4)_2O,2V_2O_5,5MoO_3,8^1/_2H_2O$: 197, 1092.

ϰ') $5(NH_4)_2O,3V_2O_5,8MoO_3,14H_2O$: 1093.

λ) $(NH_4)_2O,V_2O_5,3MoO_3,17H_2O$: 197.

μ) $2(NH_4)_2O,V_2O_5,3MoO_3,6H_2O$: 197, 1093.

μ') $8(NH_4)_2O,4V_2O_5,13MoO_3,21H_2O$: 1093.

ν) $2(NH_4)_2O,V_2O_5,4MoO_3$ mit 7 oder 8 Mol. H_2O: 197.

ξ) $2(NH_4)_2,V_2O_5,6MoO_3$.
1. Mit 5 Mol. H_2O: 198.
2. Mit 6 Mol. H_2O: 198.

ξ') $3(NH_4)_2O,V_2O_5,6MoO_3,7H_2O$: 1093.

ο) $10(NH_4)_2O,3V_2O_5,24MoO_3,10H_2O$: 198.

π) $8(NH_4)_2O,V_2O_5,18MoO_3,15H_2O$:198.

c) Kaliumvanadinmolybdate.

α) $3K_2O,2V_2O_5,4MoO_3$ mit 7, 8 oder 9 Mol. H_2O: 199.

β) $2K_2O,2V_2O_5,5MoO_3,10H_2O$: 199.

γ) $K_2O,V_2O_5,3MoO_3,15H_2O$: 199.

δ) $2K_2O,V_2O_5,6MoO_3,6H_2O$: 200.

ε) $3K_2O,V_2O_5,6MoO_3,5H_2O$: 200.

ζ) $5K_2O,2V_2O_5,12MoO_3,12H_2O$: 200.

η) $3K_2O,V_2O_5,12MoO_3,15H_2O$: 200.

d) Kaliumammoniumvanadiummolybdate

α) $3K_2O,(NH_4)_2O,3V_2O_5,5MoO_3,9H_2O$: 201.

β) $^7/_2K_2O, ^1/_2(NH_4)_2O, 3V_2O_5, 5MoO_3, 16H_2O$: 201.

γ) $2K_2O,(NH_4)_2O,2V_2O_5,4MoO_3,5H_2O$: 201.

e) Natriumvanadinmolybdat. $2Na_2O,V_2O_5,6MoO_3,16H_2O$: 201.

f) Natriumammoniumvanadinmolybdat. $Na_2O,(NH_4)_2O,2V_2O_5,6MoO_3,12H_2O$: 201.

g) Natriumkaliumvanadinmolybdat. $4Na_2O,K_2O,2V_2O_5,12MoO_3,18H_2O$: 202.

h) Baryumvanadinmolybdate.

α) $BaO,V_2O_5,MoO_3,7H_2O$: 202.

β) $5BaO,4V_2O_5,6MoO_3,28H_2O$: 202.

γ) $3BaO,2V_2O_5,6MoO_3,8H_2O$: 202.

δ) $7BaO,3V_2O_5,16MoO_3$ mit 36 oder 48 Mol. H_2O: 202.

ε) $5BaO,2V_2O_5,16MoO_3,29H_2O$: 203.

i) Baryumammoniumvanadiummolybdate.

α) $3(NH_4)_2O,BaO,3V_2O_5,5MoO_3,9H_2O$: 203.

β) $(NH_4)_2O,BaO,V_2O_5,3MoO_3,6H_2O$: 203.

γ) $5(NH_4)_2O,15BaO,6V_2O_5,36MoO_3$: 203.

B. Vanadylvanadinmolybdate.

a) $11(NH_4)_2O,4VO_2,V_2O_5,28MoO_3,20H_2O$: 203.

b) $14BaO, 3VO_2, 2V_2O_5, 30MoO_3, 48H_2O$: 204.

C. Ammoniumoxalovanadiummolybdate:

Allgemeines: 204.

aα) $2(NH_4)_2O,V_2O_5,2C_2O_3,2MoO_3,3H_2O$: 1094.

a) $3(NH_4)_2O,V_2O_5,2C_2O_3,6MoO_3$ mit 9 oder 11 Mol. H_2O: 204.

a') $5(NH_4)_2O, 2V_2O_5, 4C_2O_3, 10MoO_3, 15H_2O$: 1094.

b) $5(NH_4)_2O, 2V_2O_5, 4C_2O_3, 11MoO_3, 22H_2O$: 205.

c) $5(NH_4)_2O,2V_2O_5,4C_2O_3,11MoO_3$ mit 16 oder 19 Mol. H_2O: 205.

d) $3K_2O, V_2O_5, 2C_2O_3, 6MoO_3, 7H_2O$: 1094.

e) $3Na_2O, V_2O_5, 2C_2O_3, 6MoO_3, 24H_2O$: 1095.

f) $3BaO, V_2O_5, 2C_2O_3, 6MoO_3, 17H_2O$: 1095.

D. Phosphorvanadinmolybdate.

Allgemeines: 205, 1095.

a) Ammoniumphosphorvanadinmolybdate.

α) $4(NH_4)_2O,P_2O_5,4V_2O_5,11MoO_3,37H_2O$: 206.

α') $5(NH_4)_2O,P_2O_5,4V_2O_5,12MoO_3,39H_2O$: 1096.

α'') $6(NH_4)_2O,P_2O_5,4V_2O_5,12MoO_3,24H_2O$: 1096.

α''') $6(NH_4)_2O,P_2O_5,7V_2O_5,9MoO_3$, mit 28, 33 bzw. 37 Mol. H_2O: 1096.

β) $6(NH_4)_2O,P_2O_5,4V_2O_5,13MoO_3,37H_2O$: 206.

γ) $5(NH_4)_2O,P_2O_5,3V_2O_5,15MoO_3,39H_2O$: 207, 1097.

δ) $6(NH_4)_2O,P_2O_5,3V_2O_5,15MoO_3,41H_2O$: 207.

ε) $6(NH_4)_2O,P_2O_5,4V_2O_5,14MoO_3,28H_2O$: 207. — Mit $15H_2O$: 1097.

ε') $8(NH_4)_2O,P_2O_5,4V_2O_5,14MoO_3,24H_2O$: 1098.

ε'') $6(NH_4)_2O,P_2O_5,5V_2O_5,13MoO_3,29H_2O$: 1098.

ε''') $8(NH_4)_2O,P_2O_5,5V_2O_5,13MoO_3$ mit 26 bis 33 Mol. H_2O: 1099.

ζ) $6(NH_4)_2O,P_2O_5,6V_2O_5,12MoO_3,41H_2O$: 208.

ζ') $7(NH_4)_2O,P_2O_5,6V_2O_5,12MoO_3,32H_2O$: 1099.
η) $8(NH_4)_2O,P_2O_5,6V_2O_5,12MoO_3,64H_2O$: 209.
η') $6(NH_4)_2O,P_2O_5,7V_2O_5,11MoO_3$ mit 34 bzw. 43 Mol. H_2O: 1100.
ϑ) $7(NH_4)_2O,P_2O_5,7V_2O_5,11MoO_3$ mit 36 oder 37 Mol. H_2O: 209.
ϑ') $8(NH_4)_2O,P_2O_5,7V_2O_5,11MoO_3,30H_2O$: 1100.
ι) $9(NH_4)_2O,P_2O_5,7V_2O_5,11MoO_3,39H_2O$: 210.
κ) $6(NH_4)_2O,P_2O_5,3V_2O_5,17MoO_3,40H_2O$: 210.
λ) $2(NH_4)_2O,P_2O_5,5V_2O_5,15MoO_3,32H_2O$: 210.
λ') $6(NH_4)_2O,P_2O_5,3V_2O_5,18MoO_3,40H_2O$: 1100.
λ'') $7(NH_4)_2O,P_2O_5,3V_2O_5,18MoO_3,31H_2O$: 1100.
μ) $6(NH_4)_2O,P_2O_5,8V_2O_5,14MoO_3,50H_2O$: 210.
ν) $7(NH_4)_2O,2P_2O_5,V_2O_5,42MoO_3,42H_2O$: 211.
ξ) $7(NH_4)_2O,2P_2O_5,V_2O_5,48MoO_3,30H_2O$: 211.

b) **Kaliumphosphorvanadinmolybdate.**
αα) $7K_2O,P_2O_5,7V_2O_5,9MoO_3,25H_2O$: 1101.
α) $6K_2O,P_2O_5,5V_2O_5,13MoO_3,23H_2O$: 211.
β) $7K_2O,P_2O_5,7V_2O_5,11MoO_3,22H_2O$: 211.
γ) $5K_2O,P_2O_5,2V_2O_5,20MoO_3,53H_2O$: 1101.

c) **Kaliumammoniumphosphorvanadinmolybdate.**
α) $6K_2O,(NH_4)_2O,P_2O_5,6V_2O_5,10MoO_3,38H_2O$: 212.
α') $6.3K_2O,0.7(NH_4)_2O.P_2O_5,7V_2O_5,9MoO_3,29H_2O$: 1101.
β) $4K_2O,(NH_4)_2O,P_2O_5,3V_2O_5,15MoO_3,36H_2O$: 212.
β') $5K_2O,(NH_4)_2O,P_2O_5,4V_2O_5,14MoO_3,31H_2O$: 1101.
β'') $5K_2O.(NH_4)_2O,P_2O_5,5V_2O_5,13MoO_3$ mit 25, 29 bzw. 30 Mol. H_2O: 1102.
γ) $5K_2O,(NH_4)_2O,P_2O_5,6V_2O_5,12MoO_3,46H_2O$: 212.
δ) $6K_2O,(NH_4)_2O,P_2O_5,7V_2O_5,11MoO_3,25H_2O$: 212.
ε) $6K_2O,(NH_4)_2O,P_2O_5,3V_2O_5,18MoO_3,48H_2O$: 1103.
ζ) $K_2O,5(NH_4)_2O,P_2O_5,2V_2O_5,20MoO_3,52H_2O$: 1103.

d) **Baryumammoniumphosphorvanadinmolybdate.**
αα) $5.5BaO,0.5(NH_4)_2O,P_2O_5,6V_2O_5,8MoO_3,38H_2O$: 1103.
α) $4BaO,2(NH_4)_2O,P_2O_5,4V_2O_5,13MoO_3,37H_2O$: 212.
β) $4BaO,2(NH_4)_2O,P_2O_5,7V_2O_5,10MoO_3,43H_2O$: 213.
β') $3BaO,3(NH_4)_2O,P_2O_5,4V_2O_5,14MoO_3,39H_2O$: 1103.
β'') $4BaO,2(NH_4)_2O,P_2O_5,5V_2O_5,18\,O_3,46H_2O$: 1103.
β''') $4BaO,3(NH_4)_2O,P_2O_5,5V_2O_5,13MoO_3,40H_2O$: 1104.
γ) $5BaO,(NH_4)_2O,P_2O_5,6V_2O_5,12MoO_3,49H_2O$: 213.
δ) $4BaO,2(NH_4)_2O,P_2O_5.3V_2O_5,17MoO_3,46H_2O$: 1104.

e) **Baryumkaliumphosphorvanadinmolybdat.**
$2BaO,2K_2O,P_2O_5,2V_2O_5,18MoO_3,47H_2O$: 1104.

E. Silicovanadinmolybdate.
Allgemeines: 213, 1104.

a) **Ammoniumsilicovanadinmolybdate.**
α) $3(NH_4)_2O,_2SiO,V_2O_5,11MoO_3,27H_2O$: 214.
β) $3(NH_4)_2O,SiO_2,V_2O_5,9MoO_3,20H_2O$: 214.
γ) $3(NH_4)_2O,SiO_2,V_2O_5,10MoO_3,21H_2O$: 215.
δ) $3(NH_4)_2O,SiO_2,V_2O_5,15MoO_3,24H_2O$: 215.

b) **Kaliumammoniumsilicovanadinmolybdate**: 215.
α) $2K_2O,(NH_4)_2O,SiO_2,V_2O_5,9MoO_3,19H_2O$: 215, 216.
β) $2K_2O,(NH_4)_2O,SiO_2,V_2O_5,10MoO_3,15H_2O$: 215, 216.
γ) $2K_2O,(NH_4)_2O,SiO_2,V_2O_5,11MoO_3,12H_2O$: 215, 216.
δ) $1.8K_2O,1.2(NH_4)_2O,SiO_2,V_2O_5,15MoO_3,14H_2O$: 215, 216.

Vanadin und Uran.
Uranylvanadat: 216.

Mangan.

Metall.

Literatur und Uebersicht: 217.
A. Geschichte: 217.
B. Vorkommen: 217, 1105.
C. Aufbereitung und Verarbeitung der Manganerze: 220.
D. Darstellung des Metalls.
1. Aus $MnCl_2$ oder $MnFl_2$ durch Reduktion mit Natrium bei hoher Temp.: 220.
2. Aus $MnCl_2$ und Magnesium: 221.
3. Durch Destillation von Manganamalgam: 221.
4. Aus Manganoxyden und Aluminium: 221, 1105

5. **Elektrolytisch**: 221.
6. Aus den Oxyden durch Reduktion mit Kohle bei sehr hoher Temp.: 222, 1105.
7. Aus wäßriger Lösung: 222.

E. Verfahren, bei welchen statt reinen Mangans Legierungen desselben mit anderen Metallen oder unreines (bes. kohlenstoffhaltiges) Mangan erhalten werden: 222.
a) Aus natürlichen Manganoxyden und kohlenstoffhaltigen Materialien: 223.
b) Aus Manganoxyden und Aluminium (Magnesium, Silicium): 223.
c) Auf elektrolytischem Wege: 223.

F. Physikalische Eigenschaften: 223, 1105.

G. Chemisches Verhalten: 225. — Aeltere Angaben
a) Verhalten an der Luft und gegen Wasser: 225.
b) Verhalten gegen Säuren: 226.
c) Verhalten zu Lösungen von Salzen usw.: 226.
d) Verschiedenes: 226.
e) Verhalten gegen Gase und Dämpfe: 227.

H. Atomgewicht: 227, 1105.

J. Allgemeines über die Verbindungen des Mangans.
a) Wertigkeit und Verbindungsformen: 228.
b) Spektrum: 229, 1105.
c) Allgemeines: 229.
d) Physiologische Wirkung der Manganverbindungen.
α) Im tierischen Organismus: 229.
β) In pflanzenphysiologischer Beziehung: 229.

K. Verwendung des Mangans und der Manganverbindungen.
a) In der Metallurgie: 230.
b) Ueber weitere Verwendungen: 230.

L. Nachweis, Bestimmung und Trennung des Mangans.
I. Nachweis: 230.
II. Gewichtsanalytische Bestimmung: 231, 1105.
III. Maßanalytische Bestimmung: 231, 1105.
IV. Gasometrische Bestimmung: 231.
V. Colorimetrische Bestimmung: 232, 1105.
VI. Trennungen von den wichtigsten Metallen: 232, 1105.
VII. Spezielle Methoden: 232, 1105.

Mangan und Sauerstoff.
Uebersicht: 233.

A. MnO. Manganooxyd, Manganoxydul.
a) Wasserfrei: 233.
b) Wasserhaltig: 234, 1105.
b') Kolloidales: 1106.
c) Manganosalze, Manganoxydulsalze: 235, 1106.

B. Mn_3O_4. Manganomanganioxyd, Manganoxyduloxyd.
a) Wasserfrei: 241, 1106.
b) Wasserhaltig: 243.
c) Manganimanganosalze, Manganoxyduloxydsalze: 244.

C. Mn_2O_3. Manganioxyd, Manganoxyd.
a) Wasserfrei: 244, 1106.
b) Wasserhaltig: 245.
c) Manganisalze: 247.

D. MnO_2. Mangandioxyd, Manganperoxyd.
a) Wasserfrei: 248.
b) Wasserhaltig: 252.
c) Kolloidal: 256.
d) Verbindungen des Mangandioxyds.
a) Mit Säuren: 256.
b) Mit Basen.
α) Manganomanganit: 256.
αα) $2MnO.3MnO_2$: 257.
ββ) $MnO,2MnO_2$: 257.
γγ) $MnO,5MnO_2$: 257.
δδ) $MnO,10MnO_2$: 257.
εε) $MnO,22MnO_2,28H_2O$: 258.
β) Alkalimanganite: 258.
γ) Andere Manganite.
1. Natürlich vorkommende: 259.
2. Künstlich hergestellte Erdalkali- und Metallmanganite: 259.

E. MnO_3. Mangantrioxyd: 261.

F. H_2MnO_4. Mangansäure.
a) Wäßrige Lösung: 262.
b) Mangansaure Salze: 262.

G. Permangansäure, Uebermangansäure.
a) Mn_2O_7. Permangansäureanhydrid: 263.
b) Wäßrige Lösung der Permangansäure.
α) Bildung: 264.
β) Darstellung: 264.
γ) Eigenschaften: 265, 1106.
c) Permangansaure Salze: 268.

H. MnO_4. Mangantetroxyd: 269.

Mangan und Stickstoff.

A. Mangannitride: 269, 1106.
a) Mn_5N_2: 269, 1106.
b) Mn_3N_2: 269, 1106.

B. Stickstoffwasserstoffsaures Mangan; Basisches $N_3.MnOH$: 270.

C. Manganonitrit. $Mn(NO_2)_2$: 270.

D. Manganonitrat.
a) Neutrales. $Mn(NO_3)_2$: 270.
α) Wasserfrei: 270.
β) Mit 1 und 2.5 Mol. H_2O: 270.
γ) Mit 3 Mol. H_2O: 270.
δ) Mit 6 Mol. H_2O: 270.
ε) Mit 9 Mol. H_2O (?): 271.
ζ) Wäßrige Lösung: 271.
b) Basisches. $2MnO,N_2O_5,3H_2O$: 272.

E. Manganinitrat: 272.

F. Ammoniumpermanganat. NH_4MnO_4: 272.

Mangan und Schwefel.

A. Mangansulfid.
a) MnS. Manganosulfid; Manganmonosulfid.

α) Wasserfrei: 273, 1106.
β) Wasserhaltig.
1. Fleischrotes: 275, 1107.
2. Grünes: 277, 1107.
3. Andere Modifikationen: 278.
b) Mn_3S_4: 278.
c) MnS_2. Mangandisulfid: 278.
B. Manganoxysulfid. Mn_2OS: 278.
C. Manganosulfit.
a) Basisches.
α) $5MnSO_3,2Mn(OH)_2$.
1. Mit 8 Mol. H_2O: 278.
2. Mit 11 Mol. H_2O: 279.
β) $2MnSO_3,Mn(OH)_2,2H_2O$: 279.
b) Neutrales. $MnSO_3$.
α) Mit 1 Mol. H_2O: 279.
β) Mit 2.5 Mol. H_2O: 279.
γ) Mit 3 Mol. H_2O: 280.
c) Saures: 280.
F. Manganosulfat.
a) Normales. $MnSO_4$.
I. Wasserfrei: 280.
II. Hydrate des $MnSO_4$.
Allgemeines: 281.
α) Mit 1 Mol. H_2O: 282.
β) Mit 2 Mol. H_2O: 282.
γ) Mit 3 Mol. H_2O: 282.
δ) Mit 4 Mol. H_2O: 282.
ε) Mit 5 Mol. H_2O: 283.
ζ) Mit 7 Mol. H_2O: 283.
η) Wäßrige Lösung: 284.
b) Saures. $MnH_2(SO_4)_2$: 285.
c) Uebersaures. $MnH_2(SO_4)_2,2H_2SO_4$: 285.
G. Manganomanganisulfat: 286.
H. Manganisulfat.
a) Neutrales. $Mn_2(SO_4)_3$: 286.
b) Saures. $Mn_2(SO_4)_3,H_2SO_4,4H_2O$: 287.
J. Manganosulfat mit Mangandioxydsulfat. $MnO,MnO_2,4SO_3,9H_2O$: 287.
K. Mangandioxydsulfat.
a) Basisches MnO_2,SO_3: 288.
b) Saures: 288.
L. Manganothiosulfat, Manganohyposulfit. $MnS_2O_3,5H_2O$: 288.
M. Manganodithionat. MnS_2O_6.
a) Mit 3 Mol. H_2O: 289.
b) Mit 6 Mol. H_2O: 289.
N. Manganotetrathionat. Saures. $H_2Mn(S_4O_6)_2$: 289.
O. Ammoniummanganosulfit. $(NH_4)_2SO_3,MnSO_3$: 290.
P. Hydrazinmanganosulfat. $(N_2H_5)_2SO_4,MnSO_4$: 290.
Q. Manganosulfat-Ammoniak. $MnSO_4,4NH_3$: 290.
R. Ammoniummanganosulfat.
a) Basisches. $(NH_4)_2SO_4,3MnO,2SO_3,3H_2O$: 290.
b) Neutrales.
α) $(NH_4)_2SO_4,MnSO_4,6H_2O$: 291.
β) $(NH_4)_2SO_4,2MnSO_4$: 291.
S. Ammoniummanganisulfat. $(NH_4)_2SO_4,Mn_2(SO_4)_3$.
a) Wasserfrei: 291.
b) Mit 24 Mol. H_2O: 292.
T. Ammoniummanganodithionat. $9(NH_4)_2S_2O_6,2MnS_2O_6,16^1/_2H_2O$: 292.
U. Manganoamidosulfonat. $Mn(SO_3.NH_2)_2,3H_2O$: 292.
V. Manganosulfat-Hydroxylamin. $MnSO_4,NH_2OH,2H_2O$: 292.

Mangan und Selen.
A. Manganoselenid. MnSe.
a) Wasserfrei: 292.
b) Wasserhaltig: 293.
B. Manganoxyselenid: 293.
C. Manganoselenit.
a) Normales. $MnSeO_3$.
α) Mit 1 Mol. H_2O: 293.
β) Mit 2 Mol. H_2O: 293.
b) Saures. $MnO,2SeO_2$.
α) Wasserfrei: 294.
β) Mit $^1/_2$ Mol. H_2O: 294.
γ) Mit 5 Mol. H_2O: 294.
D. Manganiselenit.
a) $Mn_2O_3,2SeO_2$: 294.
b) $Mn_2O_3,3SeO_2,5H_2O$: 295.
c) $Mn_2O_3,4SeO_2$: 295.
E. Manganoselenat. $MnSeO_4$.
a) Mit 2 Mol. H_2O: 295.
b) Mit 5 Mol. H_2O: 295.
F. Ammonium-Manganoselenat. $(NH_4)_2SeO_4,MnSeO_4,6H_2O$: 295.

Mangan und Fluor.
A. $MnFl_2$. Manganofluorid: 296.
B. $MnFl_3$. Manganifluorid.
a) Wasserfrei: 296.
b) Mit 3 Mol. H_2O: 297.
C. Mangantetrafluorid mit Fluorwasserstoff: 297.
D. Manganoxyfluorid mit Fluorwasserstoff: 298.
E. Manganfluorid oder Manganoxyfluorid, der Uebermangansäure entsprechend: 298.
F. Manganofluoridammoniak. $3MnFl_2,2NH_3$: 298.
G. Ammoniummanganifluorid. $MnFl_3,2NH_4Fl$: 298.
H. Ammoniumfluorid mit Manganioxyfluorid. $2NH_4Fl,MnOFl$: 298.
J. Ammoniumfluormanganit. $MnFl_4,2NH_4Fl$: 298.

Mangan und Chlor.
A. Manganochlorid.
1. Basisches Manganochlorid: 298.
2. Neutrales. $MnCl_2$.
a) Wasserfrei: 298, 1107.
b) Wasserhaltig: 299.
α) Mit 1 Mol. H_2O: 300.
β) Mit $^5/_2$ Mol. H_2O: 300.
γ) Mit 2 Mol. H_2O: 300.
δ) Mit 4 Mol. H_2O: 300.
ε) Mit 5 Mol. H_2O: 301.
ζ) Mit 6 Mol. H_2O: 301.
c) Wäßrige Lösung: 302.
d) Thermochemische Daten: 303.
B. Manganichlorid.
a) Basisches: 303.
B. [illegible] Neutrales Mangantrichlorid, [illegible]gantetrachlorid, $MnCl_4$: 303.

C, b). H_2MnCl_6: 304.
D. Permanganoxychlorid: 305.
E. Manganochlorat: 305.
F. Manganoperchlorat: 305.
G. Ammoniummanganochlorid.
a) $NH_4Cl,MnCl_2,2H_2O$: 305.
b) $2NH_4Cl,MnCl_2,2H_2O$: 306.
c) $4NH_4Cl,MnCl_2,3H_2O$: 306.
H. $MnCl_2,2NH_2OH$: 306.
J. Ammoniummanganichlorid. $2NH_4Cl,MnCl_3,H_2O$: 307.

Mangan und Brom.
A. Manganobromid. $MnBr_2$.
a) Wasserfrei: 307, 1107.
b) Mit 1 Mol. H_2O: 307.
c) Mit 4 Mol. H_2O: 308.
d) Mit 6 Mol. H_2O: 308.
B. Bromide höherer Oxydationsstufen: 308.
C. Manganobromat: 308.

Mangan und Jod.
A. Manganojodid. MnJ_2.
a) Wasserfrei: 308, 1107.
b) Mit 4 und 6 Mol. H_2O: 309.
c) Mit 9 Mol. H_2O: 309.
B. Manganojodat. $Mn(JO_3)_2$: 309.
C. Manganijodat: 309.
D. Ammoniummangandioxydjodat. $2NH_4JO_3,Mn(JO_3)_2$: 309.
E. Manganomangandioxydjodat. $Mn(JO_3)_2,Mn(JO_3)_4(?)$: 310.
F. Manganiperjodsäure. H_2O,Mn_2O_3,J_2O_7: 310.
G. Jodtrichlorid-Manganochlorid. $2JCl_3,MnCl_2,8H_2O$: 310.

Mangan und Phosphor.
A. Manganphosphid.
a) Mn_3P_2: 310, 1107.
a') Mn_5P_2: 1107.
b) Mn_5P_2: 310.
c) Phosphide unbestimmter Zusammensetzung: 311.
B. Manganohypophosphit. $Mn(H_2PO_2)_2,H_2O$: 311.
C. Manganophosphit. $MnHPO_3,H_2O$: 311.
D. Manganoorthophosphat.
a) $Mn_3(PO_4)_2$.
α) Wasserfrei: 312.
β) Mit 1 Mol. H_2O: 312.
γ) Mit 3 Mol. H_2O: 312.
δ) Mit $3^1/_2$ Mol. H_2O: 313.
ε) Mit $4^1/_2$ bis $5^1/_2$ Mol. H_2O: 313.
ζ) Mit 7 Mol. H_2O: 313.
b) $Mn_3(PO_4)_2,Mn_2H_2(PO_4)_2,4H_2O$: 313, 1108.
c) $MnHPO_4,3H_2O$: 314.
d) $Mn(H_2PO_4)_2,2H_2O$: 314.
E. Manganopyrophosphat.
a) $Mn_2P_2O_7$.
α) Wasserfrei: 315.
β) Wasserhaltig.
αα) Mit 1 Mol. H_2O: 315.
ββ) Mit 3 Mol. H_2O: 315.
b) $MnH_2P_2O_7,4H_2O$: 316.
F. Manganometaphosphat. $Mn(PO_3)_2$.
a) Dimetaphosphorsaures.
α) Wasserfrei: 316.
β) Mit 4 Mol. H_2O: 316.
b) Manganotrimetaphosphat $[Mn(PO_3)_2]_{1.5}$.
α) Wasserfrei: 316.
β) Mit 4.5 Mol. H_2O: 316.
γ) Mit 5.5 Mol. H_2O: 316.
b') Manganotetrametaphosphat $Mn_2(PO_3)_4$.
α) Wasserfrei: 1108.
β) Mit 10 Mol. H_2O: 1108.
c) Manganohexametaphosphat $3MnO,3P_2O_5$: 317.
d) Mangandekametaphosphat $5MnO,5P_2O_5,12H_2O$: 317.
G. Manganiorthophosphat. $Mn_2O_3,P_2O_5,2H_2O$: 318.
H. Manganipyrophosphat.
a) Neutrales. $2Mn_2O_3,3P_2O_5$.
α) Mit 8 Mol. H_2O(?): 318.
β) Mit 14 Mol. H_2O: 318.
b) Saures $MnHP_2O_7$: 319.
J. Manganimetaphosphat. $Mn(PO_3)_3$.
α) Wasserfrei: 319.
β) Mit 1 Mol. H_2O: 319.
K. Manganiphosphate unbekannter Zusammensetzung: 320.
L. Ammoniummanganophosphat. $Mn(NH_4)PO_4,H_2O$: 320.
M. Ammoniummanganodimetaphosphat. $(NH_4)_2,Mn(P_2O_6)_2$, mit 6 oder weniger Wasser: 321, 1108.
N. Ammoniummanganiphosphat. $(NH_4)_2O,Mn_2O_3,2P_2O_5$: 321.
O. Phosphaminsaures Mangan: 321.
P. Manganoamidophosphat.
a) Neutrales. $PO(NH_2)O_2,Mn$: 321.
b) Saures: 321.
Q. Manganonitrilotrimetaphosphat. NP_3O_7Mn,H_2O: 321.
R. Manganophosphat mit Manganochlorid.
a) Manganwagnerit. $Mn_3(PO_4)_2MnCl_2$: 321.
b) Manganapatit. $3Mn_3(PO_4)_2,MnCl_2$: 322.
S. Manganophosphat mit Manganbromid. $3Mn_3(PO_4)_2,MnBr_2$: 322.
T. Sog. Mangansulfosubphosphit. $MnS,P_2S(?)$: 322.
U. Mangansulfophosphat. $Mn_3(PS_4)_2$: 322.

Mangan und Bor.
A. Manganborid.
a) MnB: 322, 1108.
b) MnB_2: 323, 1109.
B. Manganoborat.
a) $3MnO,2B_2O_3$: 324.
b) $Mn_3(BO_3)_2$: 324.
c) $MnH_4(BO_3)_2,H_2O$: 324.
d) MnB_4O_7. Wasserfrei: 1109.
α) Mit 3 Mol. H_2O: 325.
β) Mit 5 Mol. H_2O: 325.
C. Manganboracit. $6MnO,8B_2O_3,MnCl_2$: 325.
D. Manganbromoboracit. $6MnO,8B_2O_3,MnBr_2$: 325.
E. Manganjodoboracit. $6MnO,8B_2O_3,MnJ_2$: 325.

Mangan und Kohlenstoff.
- A. **Mangankarbid.**
  - a) MnC und MnC_2: 326.
  - b) Mn_3C: 326.
- B. **Manganokarbonat.** $MnCO_3$.
  - a) Wasserfrei: 327.
  - b) Wasserhaltig: 328.
- C. **Manganokarbonat-Hydroxylamin.** $4MnCO_3, 3NH_2OH, 2H_2O$: 330.
- D. **Ammoniummanganokarbonat**: 330.
- E. **Manganoacetat.** $Mn(CH_3,CO_2)_2, 4H_2O$: 331.
- F. **Manganiacetat.** $Mn(C_2H_3O_2)_3, 2H_2O$: 331.
- F[1]. **Manganacetylacetonat.** $Mn(CH(COCH_3)_2)_3$: 1109.
- G. **Mangandioxydmanganiacetat.** $3MnO_2, Mn_2(C_2H_3O_2)_6, 2C_2H_4O_2$ oder $4MnO_2, Mn(C_2H_3O_2)_2, 6C_2H_4O_2$: 332.
- H. **Manganooxalat.** MnC_2O_4.
  - a) Mit 2 (und 2.5?) Mol. H_2O: 333.
  - b) Mit 3 Mol. H_2O: 334.
- J. **Manganooxalat-Ammoniak.** $MnC_2O_4, NH_3, 3H_2O$: 334.
- K. **Ammoniummanganooxalat.**
  - a) $MnC_2O_4, (NH_4)_2C_2O_4, 2H_2O$: 334.
  - b) $MnC_2O_4, 2(NH_4)_2C_2O_4, 4H_2O$: 334.
  - c) $MnC_2O_4, 5(NH_4)_2C_2O_4, 8H_2O$: 334.
- L. **Manganoxalat einer höheren Oxydationsstufe**: 334.
- M. **Manganotartrat.** $MnC_4H_4O_6$: 335.
- N. **Manganitartrat**: 335.
- O. **Manganocyanid.** $Mn(CN)_2$: 335.
- P. **Manganicyanid.** $Mn(CN)_3$: 335.
- Q. $Mn_5(CN)_{12}$: 335.
- R. **Manganocyanwasserstoffsäure.** $H_4Mn(CN)_6$: 335.
- S. **Ammoniummanganocyanid.**
  - α) $NH_4CN, Mn(CN)_2$: 335.
  - β) $(NH_4)_4Mn(CN)_6$: 335.
- S[1]. **Ammoniummanganicyanid.** $(NH_4)_3Mn(CN)_6$: 1110.
- T. $4NH_4Cl, MnCl_2, \frac{1}{2}C_2H_4O_2$ oder $5NH_4Cl, MnCl_2, \frac{1}{2}C_2H_4O_2$: 335.
- U. **Manganorhodanid.** $Mn(CNS)_2, 3H_2O$: 336.
- V. **Manganosulfokarbonat**: 336
- W. **Mangankarbophosphid**: 336.
- X. **Mangankarbonophosphat**: 336.
- Y. **Verbindungen von Mangansalzen mit Pyridin, Chinolin, Phenylhydrazin u. a.**
  - I. **Mit Pyridin.**
    - a) $Mn(NO_3)_2, 2C_5H_5N, 2H_2O$: 336.
    - b) $MnCl_2, 2C_5H_5N$.
      - α) Braune Verbindung: 336.
      - β) Rosa Verbindung: 336.
    - c) $MnCl_2, C_5H_5N, HCl$: 337.
    - d) $MnCl_2, 2C_5H_5N, HCl$: 337.
    - d[1]) $Mn(CNS)_2, 3C_5H_5N, HSCN$: 1110.
    - e) $MnCl_3, 2C_5H_5N, HCl$: 337.
    - f) $MnCl_4, 2C_5H_5N$: 337.
    - g) $MnBr_2, 2C_5H_5N$: 338.
    - h) $MnBr_2, 6C_5H_5N$: 338.
    - i) $MnBr_2, 2C_5H_5N, HBr$: 338.
    - k) $Mn(CNS)_2, 2C_5H_5N$: 338.
    - l) $Mn(CNS)_2, 4C_5H_5N$: 338.
  - II. **Mit Chinolin.**
    - a) $MnCl_2, 2C_9H_7N$: 339.
    - a[1]) $MnCl_2, 2C_9H_7N, HCl$: 1110.
    - b) $MnCl_2, 2C_9H_7N, HCl$: 339.
    - c) $Mn(SCN)_2, 4C_9H_7N$: 1110.
    - d) $Mn(SCN)_2, 4C_9H_7N, 4HSCN$: 1110.
  - III. **Verbindungen der Manganosalze mit Phenylhydrazin:**
    - a) $MnSO_4, 2C_6H_5N_2H_3, H_2O$: 339.
    - b) $MnS_2O_6, 5C_6H_5N_2H_3$: 1110.
    - c) $MnJ_2, 2C_6H_5N_2H_3$: 1111.
    - d) $Mn(SCN)_2, 6C_6H_5N_2H_3$: 1111.
    - e) $Mn(SCN)_2, 3C_6H_5N_2H_3, 3HSCN$: 1111.
  - IV. **Mit Anilin.**
    - a) $MnCl_2, 2C_6H_5NH_2$: 1111.
    - b) $MnBr_2, 2C_6H_5NH_2$: 1111.
    - c) $MnJ_2, 2C_6H_5NH_2$: 1111.
    - d) $Mn(SCN)_2, 2C_6H_5NH_2$: 1111.
    - e) $Mn(SCN)_2, 2C_6H_5NH_2, 2HSCN$: 1111.
  - V. **Mit o- und p-Toluidin.** $2MnCl_2, 2C_6H_4(CH_3)NH_2$: 1112.
  - VI. **Mit Thioharnstoff.**
    - a) $MnCl_2, 4CSN_2H_4$: 1112.
  - VII. **Mit Aethylendiamin.**
    - a) $MnSO_4, (CH_2.NH_2)_2, H_2SO_4, 4H_2O$: 1112.
    - b) $Mn(SCN)_2(CH_2NH_2)_2, 2HSCN, 2H_2O$: 1112.

Mangan und Kalium.
- I. **Kalium, Mangan und Sauerstoff.**
  - A. **Manganigsaures Kalium, Kaliummanganit.**
    - a) $K_2O, 2MnO_2$: 339.
    - b) $K_2O, 5MnO_2$: 339.
    - c) $K_2O, 8MnO_2, 3H_2O$: 340.
    - d) $K_2O, 16MnO_2, 6H_2O$: 340.
    - e) $K_2O, 32MnO_2, 10H_2O$: 340.
  - B. **Kaliummanganat.** K_2MnO_4: 340.
  - C. $K_2MnO_4, KMnO_4$: 342.
  - D. **Kaliumpermanganat.** $KMnO_4$: 343, 1112.
- II. **Kalium, Mangan und Schwefel.**
  - A. **Kaliummanganosulfid.** $K_2S, 3MnS$: 350.
  - B. **Kaliummanganosulfit.**
    - a) $K_2SO_3, MnSO_3$: 351.
    - b) $K_2SO_3, 2MnSO_3$: 351.
  - C. **Kaliummangansulfate.**
    - 1. Kaliummanganosulfate.
      - a) $K_2SO_4, 3MnO, 2SO_3, 3H_2O$: 351.
      - b) $K_2SO_4, MnSO_4$.
        - α) Mit 2 Mol. H_2O: 351.
        - β) Mit 4 Mol. H_2O: 351.
      - c) $K_2SO_4, 2MnSO_4$: 352.
    - 2. Kaliummanganisulfate.
      - a) $K_2SO_4.Mn_2(SO_4)_3$.
        - α) Wasserfrei: 352.
        - β) Mit 24 Mol. H_2O: 352.
      - b) $5K_2SO_4, 2Mn_5(SO_4)_3$: 353.
- III. **Kalium, Mangan und Selen.** **Kaliummanganoselenat.** $K_2SO_4, MnSeO_4, 2H_2O$: 353.
- IV. **Kalium, Mangan, Schwefel und Selen.**
  - A. **Kaliummanganosulfatselenat.** $K_2SeO_4, MnSO_4, 6H_2O$: 353.
  - B. **Kaliummanganisulfatselenat**: 353.
- V. **Kalium** [illegible] **…or.**
  - A. **K**[illegible] 353.

B. Kaliummanganifluorid. $2KFl,MnFl_3,H_2O$: 353.
C. Angebliche Verbindungen des (drei- u.) vierwertigen Mangans: 354.
D. Kaliumfluormanganit. $2KFl,MnFl_4$: 354.

VI. Kalium, Mangan und Chlor.
A. Kaliummanganochlorid. $KCl,MnCl_2,2H_2O$: 355.
B. Kaliummanganichlorid. $2KCl,MnCl_3$: 355.
C. $5KCl,MnCl_4,MnCl_3$: 356.
D. $2KCl,MnCl_4$: 356.
E. Kaliumpermanganat mit Kaliumperchlorat: 356.

VII. Kalium, Mangan und Jod.
A. $2KJO_3,Mn(JO_3)_4$: 356.
B. Kaliummanganiperjodat. K_2O,Mn_2O_3,J_2O_7: 356.

VIII. Kalium, Mangan und Phosphor.
A. Monomangandikaliumdisubphosphat. $MnH_2P_2O_6,K_2H_2P_2O_6,3H_2O$: 356.
B. Kaliummanganoorthophosphat. $KMnPO_4$: 357.
C. Kaliummanganopyrophosphat.
a) $K_2MnP_2O_7$.
α) Wasserfrei: 357.
β) Mit 8 Mol. H_2O: 357.
b) $2K_4P_2O_7,Mn_2P_2O_7,10H_2O$: 357.
D. Kaliummanganipyrophosphat. $KMnP_2O_7$: 358.
E. Kaliummanganodimetaphosphat. $K_2Mn(PO_3)_4,6H_2O$: 1113.

IX. Kalium, Mangan und Kohlenstoff.
A. Kaliummanganokarbonat. $K_2Mn(CO_3)_2,4H_2O$: 358.
B. Kaliummanganooxalat. $K_2C_2O_4,MnC_2O_4,2H_2O$: 358.
C. Kaliummanganioxalat. $K_6Mn_2(C_2O_4)_6,6H_2O$: 358.
D. Kaliummanganioxalat von fraglicher Zusammensetzung: 359.
E. Kaliummanganotartrat. $Mn(KH_4C_4O_6)_2$: 359.
F. Kaliummanganyltartrat. $CO_2H.CHOH.CHO(MnO),CO_2K,{}^1/_2H_2O$: 359.
G. Kaliummanganocyanid.
a) $KMn(CN)_3$: 359.
b) $K_4Mn(CN)_6,3H_2O$: 360.
H. Kaliummanganocyanid (b) mit Kaliumchlorid. $K_4Mn(CN)_6,2KCl$: 361.
J. Kaliummanganocyanid (b) mit Kaliumjodid: 361.
K. Kaliummanganicyanid. $K_3Mn(CN)_6$: 361, 1113.

Mangan und Rubidium.
A. Rubidiumpermanganat. $RbMnO_4$: 362, 1114.
B. Rubidiummanganosulfat.
a) $Rb_2SO_4,2MnSO_4$: 362.
b) $Rb_2SO_4,MnSO_4$.
α) Mit $2H_2O$: 363.
β) Mit 6 Mol. H_2O: 363.
C. [illegible]manganisulfat. $Mn_2(SO_4)_3,Rb_2SO_4$, [illegible]
— [illegible]manganit. $2RbFl,MnFl_4$: 363.
E. Rubidiummanganochlorid. $2RbCl,MnCl_2,2H_2O$: 363.

Mangan und Cäsium.
A. Cäsiumpermanganat. $CsMnO_4$: 364, 1114.
B. Cäsiummanganosulfat. $Cs_2SO_4,MnSO_4,6H_2O$: 364.
C. Cäsiummanganisulfat. $Cs_2SO_4,Mn_2(SO_4)_3,24H_2O$: 364.
D. Cäsiummanganochlorid.
a) $CsMnCl_3,2H_2O$: 365.
b) Cs_2MnCl_4.
α) Wasserfrei: 365.
β) Mit 2 Mol. H_2O: 365.
γ) Mit 2.5 Mol. H_2O: 365.
E. Cäsiummanganichlorid. $2CsCl,MnCl_3$: 365.

Mangan und Lithium.
A. Lithiummanganimanganat. $Li_2Mn_2O_5,H_2O$: 366.
B. Lithiumpermanganat. $LiMnO_4,3H_2O$: 366.
C. Lithiummanganochlorid. $LiMnCl_3,3H_2O$: 366.
D. Lithiummanganophosphat. $LiMnPO_4$: 366.
E. Lithiummanganicyanid: 1114.

Mangan und Natrium.
A. Natriummanganit. Manganigsaures Natrium.
a) $Na_2O,5MnO_2$: 367.
b) $Na_2O,12MnO_2$: 367.
c) Wasserhaltige Natriummanganite: 367.
B. Natriummanganat. Na_2MnO_4: 367.
C. Natriumpermanganat. $NaMnO_4,3H_2O$: 368.
D. Natriummanganosulfid.
a) $2Na_2S,5MnS_2$: 368.
b) Na_2S,MnS: 368.
c) $Na_2S,2MnS$: 368.
E. Natriummanganosulfit.
a) $Na_2SO_3,MnSO_3,H_2O$: 369.
b) $Na_2SO_3,4MnSO_3$: 369.
F. Natriummanganosulfat.
a) $Na_2SO_4,3MnO,2SO_3$, 4 (od. 5) H_2O: 369.
b) $Na_2SO_4,MnSO_4$.
α) Mit 2 Mol. H_2O: 369.
β) Mit 4 Mol. H_2O: 369.
G. Natriummanganothiosulfat. $2Na_2S_2O_3,MnS_2O_3,16H_2O$: 370.
H. Natriummanganofluorid: 370.
J. Natriummanganifluorid. $2NaFl,MnFl_3$: 370.
K. Natriummanganiperjodat. Na_2O,Mn_2O_3,J_2O_7: 370.
L. Natriummanganoorthophosphat.
a) $NaMnPO_4$: 371.
b) $Na_4Mn(PO_4)_2$: 371.
c) $2(Na_2HPO_4),Mn_3(PO_4)_2,7H_2O$: 371.
M. Natriummanganopyrophosphat.
a) $2Na_4P_2O_7,3Mn_2P_2O_7,24H_2O$: 371.
b) $Na_2MnP_2O_7$.
α) Wasserfrei: 371.
β) Mit 4.5 Mol. H_2O: 372.
N. Natriummanganometaphosphat.
a) $NaMn(PO_3)_3$: 372.
a') $Na_2Mn(PO_3)_4,6H_2O$: 1114.
b) Natriummanganotrimetaphosphat: 372.
c) $Na_4Mn_4(PO_3)_8$: 372.

O. Trinatriummanganotriphosphat.
a) $Na_3MnP_3O_{10}.12H_2O$: 372.
b) $NaMn_2P_3O_{10}$(?): 373.
P. Natriummanganipyrophosphat. $NaMnP_2O_7$, $5H_2O$: 373.
Q. Ammoniumnatriummanganopyrophosphat. $NH_4NaMnP_2O_7,3H_2O$: 373.
R. Natrium, Mangan und Bor: 374.
S. Natriummanganooxalat: 374.
T. Natriummanganioxalat: 374.
U. Natriummanganocyanid.
a) $NaMn(CN)_3$: 374.
b) $Na_4Mn(CN)_6,8H_2O$: 374.
V. Natriummanganicyanid. $Na_3Mn(CN)_6$, mit 2 und 4 Mol. H_2O: 374, 1114.

Mangan und Baryum.
A. Baryummanganit.
a) BaO,MnO_2: 374.
b) $BaO,2MnO_2$: 375.
c) $BaO,5MnO_2$: 375.
d) $BaO,7MnO_2$: 375.
B. $BaMn_9O_{18},3H_2O$: 375.
C. $Ba_3Mn_3O_8,H_2O$: 375.
D. Baryummanganat. $BaMnO_4$: 376.
E. Baryumpermanganat. $Ba(MnO_4)_2$: 377.
F. $Ba(JO_3)_2,Mn(JO_3)_4$: 378.
G. Baryummanganioxalat: 378.
H. Baryummanganocyanid.
a) $Ba(CN)_2,2Mn(CN)_2$: 378.
b) $2Ba(CN)_2,Mn(CN)_2$: 378.
c) Doppelverbindung von b) mit KCN: 378.
J. Baryummanganicyanid. $3Ba(CN)_2,2Mn(CN)_3$: 379, 1115.
K. Kaliumbaryummanganicyanid mit Baryumcyanid. $2KBaMn(CN)_6,3Ba(CN)_2,8H_2O$: 1115.

Mangan und Strontium.
A. Strontiummanganit.
a) $SrO.MnO_2$: 379.
b) $SrO,2MnO_2$: 379.
c) $SrO,5MnO_2$: 379.
B. Strontiummanganitmanganat. $Sr_2Mn_2O_6$, H_2O: 379.
C. Strontiumpermanganat. $Sr(MnO_4)_2$: 379.
D. Strontiummanganocyanid.
a) $Sr(CN)_2,2Mn(CN)_2$: 380.
b) $2Sr(CN)_2,Mn(CN)_2$: 380.

Mangan und Calcium.
A. Legierung: 380.
B. Calciummanganit.
a) $3CaO,MnO_2$(?): 380.
b) $2CaO.MnO_2$: 380.
c) $CaO.MnO_2$: 380.
d) $CaO,2MnO_2$: 381.
e) $CaO,3MnO_2$: 381.
f) $CaO,5MnO_2$: 381.
C. Calciummanganat und Calciummanganitmanganat: 381.
D. Calciumpermanganat. $Ca(MnO_4)_2$: 381.
E. Calciummanganophosphat: 381.
F. Calciummanganokarbonat: 381.
G. Calciummanganocyanid.
a) $Ca(CN)_2,2Mn(CN)_2$: 382.
b) $2Ca(CN)_2,Mn(CN)_2$: 382.
c) Doppelverbindung von $K_4Mn(CN)_6$ mit b): 382.
H. Doppelverbindung von Baryum- und Calciummanganocyanid: 382.
J. Calciummanganicyanid. $3Ca(CN)_2,2Mn(CN)_3$: 382.

Mangan und Magnesium.
A. Legierung: 382.
B. MgO,Mn_2O_3: 382.
C. $3MgO,Mn_3O_5$: 383.
D. Magnesiummanganit: 383.
E. Magnesiumpermanganat. $Mg(MnO_4)_2$: 383.
F. Magnesiummanganosulfat: 383.
G. Mischkristalle von Manganomagnesiumsulfaten mit $(NH_4)_2SO_4$ und K_2SO_4.
a) $2(NH_4)_2SO_4,MgSO_4,MnSO_4,12H_2O$: 383.
b) $2K_2SO_4,MgSO_4,MnSO_4,12H_2O$: 383.
H. Magnesiummanganochlorid.
a) $MgMn_2Cl_6,12H_2O$: 383.
b) $Mg_2MnCl_6,12H_2O$: 384.
J. Magnesiummanganobromid. $MgMn_2Br_6$, $12H_2O$: 384.

Mangan und Aluminium.
A. Manganaluminium.
a) $AlMn_3$: 384.
b) Al_3Mn: 384.
c) Al_7Mn_2: 385.
B. Aluminiummanganooxyd. Al_2O_3,MnO: 385.
C. Manganaluminiumalaun. $MnSO_4,Al_2(SO_4)_3$, $24H_2O$: 385.
D. Manganialuminiumsulfat. $Mn_2(SO_4)_3$, $2Al_2(SO_4)_3$: 386.
E. Magnesiummanganoaluminiumsulfat. $(Mn,Mg)O,Al_2O_3,4SO_3,22H_2O$: 386.
F. Aluminiummanganocyanid: 386.

Mangan und Silicium.
A. Mangansilicid.
a) Mangansilicide unbestimmter Zusammensetzung: 386.
b) Mn_2Si: 387, 1115.
c) $MnSi$: 388.
d) $MnSi_2$: 388.
B. Manganosilikat.
a) Mn_2SiO_4.
α) Wasserfrei: 388.
β) Wasserhaltig: 389.
γ) Mit 1 Mol. H_2O: 389.
b) $MnSiO_3$: 389.
c) Manganopolysilikate: 389.
C. Manganosilikat mit Manganochlorid. $Mn_2SiO_4,MnCl_2$: 390.
D. Manganosilicofluorid. $MnSiFl_6,6H_2O$: 390.
E. Mangano(calcium)magnesiumsilikat: 391.
F. Mangano(ferro)beryiliumsilikat mit Manganosulfid: 391.
G. Aluminiummangansilicid: 391.
H. Manganoaluminiumsilikat. $3MnO,Al_2O_3$, $3SiO_2$: 391.
J. Mangansodalith (künstl.). $MnO,Al_2O_3,2SiO_2$, $3H_2O$: 392.
K. Mangani(ferri)aluminiumsilikat. 2[Al, Mn Fe]$_2O_3$,[illegible]SiO_2,$3H_2O$: 392.

Mangan und Radium.
Radiummanganit: 392.

Mangan und Chrom.
A. **Legierung**: 392.
B. **Chromoxyd-Manganooxyd (Manganochromit). MnO,Cr_2O_3**: 392.
C. **Manganochromat**: 392.
a) Basisches: 393.
b) Normales?: 393.
D. **Chromimanganit. $Cr_2O_3,3MnO_2$**: 393.
E. **Chromimanganosulfat**: 393.
F. **Chromimanganisulfat.**
a) $3Mn_2(SO_4)_3,Cr_2(SO_4)_3$: 393.
b) $Mn_2(SO_4)_3,Cr_2(SO_4)_3,2H_2SO_4$: 393.
G. **Ammoniummanganochromat. $(NH_4)_2CrO_4,2MnCrO_4,4H_2O$**: 393.
H. **Kaliummanganochromat.**
α) $K_2CrO_4,MnCrO_4,2H_2O$: 394.
β) $K_2CrO_4,2MnCrO_4,4H_2O$: 394.

Mangan und Wolfram.
A[1]. **Legierung**: 1116.
A. **Manganowolframat.**
a) $MnWO_4$.
α) Wasserfrei: 394.
β) Mit 2 Mol. H_2O: 495.
b) Parawolframsaures. $3MnO,7WO_3$ oder $5MnO,12WO_3$.
α) $3MnO,7WO_3,11H_2O$: 395.
β) $3MnO,7WO_3,20H_2O$ oder $5MnO,12WO_3,34H_2O$: 395.
c) Manganotriwolframat: 395.
d) Manganometawolframat. $MnO,4WO_3,10H_2O$: 395.
B. **Ammoniummanganiwolframat. $4(NH_4)_2O,Mn_2O_3,12WO_3,23H_2O$**: 396.
C. **Wolframmanganosulfid. $MnWS_4$?**: 396.
D. **Manganoborowolframat. $2MnO,2H_2O,B_2O_3,9WO_3,15H_2O$**: 396.
E. **Kaliummanganowolframat. $3K_2O,2MnO,12WO_3,16H_2O$**: 396.
F. **Natriummanganoparawolframat. $3Na_2O,3MnO,14WO_3,36H_2O$**: 396.
G. **$3Na_2O,MnO_2,5WO_3,18H_2O$**: 396.
H. **Natriummanganopyrophosphorwolframat. $6Na_2O,3MnO,P_2O_5,14WO_3,36H_2O$**: 397.
I. **Ammoniumnatriummanganopyrophosphorwolframat. $5(NH_4)_2O,2Na_2O,6MnO,2P_2O_5,28WO_3,43H_2O$**: 397.

Mangan und Molybdän.
A. **Legierung**: 397, 1116.
a) Mn_6Mo: 1116.
b) Mn_4Mo: 1117.
c) Mn_2Mo: 1117.
d) $MnMo$: 1117.
e) $MnMo_2$: 1117.
B. **Manganomolybdat.**
a) Normales. $MnMoO_4$.
α) Wasserfrei: 397.
β) Mit 1 Mol. H_2O: 397.
γ) Mit $^5/_2$ Mol. H_2O: 398.
δ) Mit 10 Mol. H_2O: 398.
C. **Saure Ammoniummanganomolybdate.**
α) $2[(NH_4)_2O,MnO,3MoO_3],5H_2O$: 398.
β) $(NH_4)_2O,3MnO,6MoO_3,16H_2O$: 398.
γ) $(NH_4)_2O,2MnO,6MoO_3,16H_2O$: 398.
δ) $3(NH_4)_2O,2MnO,12MoO_3,22H_2O$: 399.
D. **Natriummanganodimolybdat. $2Na_2O,MnO,6MoO_3,19H_2O$**: 399.
E. **Permanganmolybdate.**
Geschichtliches und Theoretisches: 399.
I. **Manganimolybdänsäure. (?)**
a) $2Mn_2O_3,MoO_3,4H_2O$(?): 400.
b) $MnO_2,12MoO_3,10H_2O$(?): 400.
II. **Ammoniumpermanganmolybdate und Ammoniummanganopermanganmolybdate.**
a) $2(NH_4)_2O,MnO_2,7MoO_3,5H_2O$: 400.
b) $3(NH_4)_2O,MnO_2,9MoO_3$.
α) Mit 6 Mol. H_2O: 400.
β) Mit 7 Mol. H_2O: 400.
γ) Mit 8 Mol. H_2O: 401.
c) $3[(NH_4)_2,Mn]O,MnO_2,9MoO_3$, mit 6 oder 7 H_2O: 401.
d) $4[(NH_4)_2,Mn]O,MnO_2,10MoO_3,6H_2O$: 401.
e) $3[(NH_4)_2,Mn]O,MnO_2,10MoO_3,10H_2O$: 402.
f) $4(NH_4)_2O,MnO_2,11MoO_3,7H_2O$: 402.
g) $4[(NH_4)_2,Mn]O,MnO_2,11MoO_3,8H_2O$: 402.
h) $3(NH_4)_2O,MnO_2,12MoO_3,5H_2O$?: 402.
i) $5(NH_4)_2O,Mn_2O_3,16MoO_3,12H_2O$(?): 403.
III. **Kaliumpermanganmolybdate und Kaliummanganopermanganmolybdate.**
a) $3K_2O,MnO_2,8MoO_3,3H_2O$: 403.
b) $3K_2O,MnO_2,8MoO_3,5H_2O$: 403.
c) $3K_2O,MnO_2,9MoO_3,5H_2O$: 403.
c') $3K_2O,MnO_2,9MnO_3,6H_2O$: 1118.
d) α) $2K_2O,MnO,MnO_2,9MoO_3,8H_2O$: 404.
β) $3[K_2,Mn]O,MnO_2,9MoO_3,6H_2O$: 404.
γ) $3[K_2Mn]O,MnO_2,9MoO_3,7H_2O$: 1118.
e) $4[K_2Mn]O,MnO_2,11MoO_3,7H_2O$: 404.
f) $3K_2O,MnO_2,12MoO_3,4H_2O$: 404.
IV. **Kaliumammoniumpermanganmolybdate und Kaliumammoniummanganopermanganomolybdate.**
a) $3[K_2,(NH_4)_2]O,MnO_2,8MoO_3,4H_2O$: 405.
b) $3[K_2,(NH_4)_2,Mn]O,MnO_2,9MoO_3,7H_2O$: 405.
c) $K_2O,2(NH_4)_2O,Mn_2O_3,10MoO_3,5H_2O$: 405.
d) $3[K_2,(NH_4)_2,Mn]O,MnO_2,10MoO_3$ mit 6 oder 10 H_2O: 406.
e) $4[K_2,(NH_4)_2,Mn]O,MnO_2,10MoO_3,5H_2O$: 406.
V. **Natriumpermanganmolybdate und Natriummanganopermanganmolybdate.**
a) $3Na_2O,MnO_2,12MoO_3,13H_2O$: 406.
b) Salz von Struve: 407.
c) $3(Na_2,Mn)O,MnO_2,9MoO_3,15H_2O$: 407.
d) $3(K_2,Na_2,Mn)O,MnO_2,8MoO_3,4H_2O$: 407.

VI. **Baryumpermanganmolybdat.** $3BaO, MnO_2, 9MoO_3, 12H_2O$: 1118.

F. Manganomolybdäntrisulfid.
a) Mit überschüssigem MnS: 407.
b) Zu gleichen Molekülen: 407.
c) Mit überschüssigem Molybdänsulfid: 407.

G. Manganomolybdäntetrasulfid: 407.

H. Mangannatriumhexamolybdänperjodat. $2MnO, 3Na_2O, J_2O_7, 12MoO_3, 32H_2O$: 407.

H'. Mangan- und Alkalimanganphosphormolybdate.
a) Manganphosphormolybdate.
α) $3MnO, P_2O_5, 5MoO_3, 20H_2O$: 1118.
β) $3MnO, P_2O_5, 18MoO_3, 38H_2O$: 1119.
γ) $3MnO, P_2O_5, 24MoO_3$, 58 bis $60H_2O$: 1119.
b) Ammoniummanganphosphormolybdate.
α) $4(NH_4)_2O, MnO, 2P_2O_5, 10MoO_3, 13H_2O$: 1119.
β) $(NH_4)_2O, 2MnO, P_2O_5, 5MoO_3, 20H_2O$: 1119.
c) Kaliummanganphosphormolybdat. $3K_2O, 2MnO, 2P_2O_5, 10MoO_3, 30H_2O$: 1120.

J. Ammoniummanganopyrophosphormolybdat. $5(NH_4)_2O, 10MnO, 2P_2O_5, 20MoO_3, 10H_2O$: 407.

K. Natriummanganopyrophosphormolybdat. $9Na_2O, 7MnO, 2P_2O_5, 22MoO_3, 57H_2O$: 408.

Mangan und Uran.

A. Uranylmanganoacetat.
a) $Mn(CH_3CO_2)_2, UO_2(CH_3CO_2)_2, 6H_2O$: 408.
b) $Mn(CH_3CO_2)_2, 2UO_2(CH_3CO_2)_2, 12H_2O$: 408.

B. Fritzscheït: 408.

Mangan und Vanadin.

A. Manganovanadit: 409.

B. Manganovanadat.
a) $2MnO, V_2O_5$: 409.
b) $Mn(VO_3)_2$.
α) Wasserfrei: 409.
β) Mit 4 Mol. H_2O: 409.
c) Saures: 409.

C. Kaliummanganovanadat.
I. **Normales.**
a) $2KVO_3, 7MnV_2O_6, 25H_2O$: 409.
b) $2KVO_3, 4H_2O. 11(MnV_2O_6, 4H_2O)$: 409.
II. **Saures.**
a) Vierdrittel gesättigtes. $3K_2O, V_2O_5, 13^1/_2H_2O, 3(3MnO, 4V_2O_5, 13^1/_2H_2O)$: 410.
b) Fünfdrittel gesättigtes.
α) $K_2O, 2MnO, 5V_2O_5$.
1. Mit 15 Mol. H_2O: 410.
2. Mit 16 Mol. H_2O: 410.
β) $6K_2O, 15MnO, 35V_2O_5, 98H_2O$: 410.
c) Siebenviertel gesättigtes. $K_2O, 3MnO, 7V_2O_5, 21^1/_2H_2O$: 410.

D. Ardennit: 410.

Arsen.

Metall.

Literatur: 411. — **A. Geschichte**: 411. — **B. Vorkommen.** a) In Mineralien: 411, 1121. — b) In Wässern: 413, 1121. — c) In Stoffen pflanzlicher und tierischer Herkunft: 416. — d) In Chemikalien u. Handelsprodukten: 417. — **C. Darstellung.** a) Im Großen: 417. — b) Bildungsweisen ohne technische Bedeutung: 418. — c) Reinigung: 418. — **D. Physikalische Eigenschaften.** a) Metallglänzendes, kristallisiertes Arsen: 419, 1121. — b) Schwarzes Arsen (Arsenspiegel): 420, 1121. — c) Gelbes Arsen: 421. — d) Amorphes, braunschwarzes Arsen: 422. — Rotes Arsen: 423. — f) Sog. As-β: 423. — **E. Chemisches Verhalten.** α) Gegen H, O, H_2O, H_2O_2: 423. — β) Gegen andere Metalloide und deren Verbindungen: 424, 1121. — γ) Gegen Metalle und Salze: 425. — **F. Atomgewicht**: 425. — **G. Allgemeines über die Verbindungen des Arsens.** a) Wertigkeit und Verbindungsformen: 426. — b) Spektrum: 426, 1121. — c) Physiologisches resp. pharmakologisches Verhalten der Arsenverbindungen: 426. — **H. Analytisches**: 427, 1121. — **J. Verwendung des Arsens und der Arsenverbindungen**: 429, 1122.

Arsen und Wasserstoff.

A. As_2H_2: 430.

B. AsH_3.
I. Bildung und Darstellung: 431, 1122. — II. Reinigung: 433. — III. Physikalische Eigenschaften: 433. — IV. Chemisches Verhalten (Nachtrag, S. 1122). 1. Zerfall in As und H: 433. — 2. Verhalten gegen Sauerstoff: 434. — 3. Gegen P, PCl_3, PCl_5, $AsCl_3$, BBr_3, WCl_6: 434. — 4. Gegen S und S-Verbindungen: 434. — 5. Gegen Halogene: 435, 1122. 6. Gegen Halogensäuren und deren Salze: 436, 1122. 7. Gegen Oxyde und Säuren des Stickstoffs: 436. — 8. Gegen Metalle, Alkalihydroxyde und -sulfide: 436. — 9. Gegen BaO und CaO: 436. — 10. Gegen Metallsäuren und deren Salze: 436. — 11. Gegen Schwermetallsalze: 437, 1122. 12. Gegen Hg-Verbindungen: 437. — 13. Gegen $AgNO_3$: 437. — 14. Gegen Au, Pt, Rh: 438. — 15. Verschiedenes: 438, 1122.

Arsen und Sauerstoff.

A. As_2O: 439.

B. As_2O_3.
I. Gewinnung: 439. — II. Polymorphie.

I. Verschiedene Modifikationen. a) Oktaedrisches As_2O_3: 439. — b) Monoklines As_2O_3: 440. — c) Amorphes As_2O_3: 441. — 2. Uebergang der einen Modifikation in die andere: 441. — 3. Kristallo-luminescenz: 442. — III. Physikalische Eigenschaften: 442. — IV. Konstitution: 443. — V. Chemisches Verhalten. α) Gegen O_2, O_3, H_2O_2: 443. — β) Gegen H, CO, C, Si: 443. — γ) Gegen P und P-Verbindungen: 444. — δ) Gegen S und S-Verbindungen: 444. — ε) Gegen Halogene und Halogenwasserstoffsäuren: 444. — ζ) Gegen Stickstoffverbindungen: 444. — η) Gegen $SiHCl_3$ und $SiCl_4$: 444, 1123. — ϑ) Gegen Alkaliacetate: 445. — ι) Gegen Basen und Karbonate: 445. — κ) Gegen Metalle: 445. — VI. Wäßrige Lösung. α) Allgemeines: 445. — β) Beeinflussung der Löslichkeit in Wasser durch andere Stoffe: 446. — γ) Natur der wäßrigen Lösung: 446. — δ) Thermochemisches: 447. — VII. Löslichkeit in anderen Lösungsmitteln: 447, 1123. — VIII. Arsenite: 448. — IX. Chemisches Verhalten der wäßrigen Lösung des As_2O_3 und der Arsenite: 448. — 1. Verhalten bei der Elektrolyse: 449. — 2. Gegen O_2 und O_3: 449. — 3. Gegen S und S-Verbindungen: 449. — 4. Gegen Halogene und Halogenverbindungen: 450. — 5. Gegen P und P-Verbindungen: 450. — 6. Gegen Ca- und Mg-Verbindungen: 450. — 7. Gegen Metalle: 450. — 8. Gegen verschiedene Metallverbindungen: 451, 1123. — 9. Gegen Metallverbindungen bei Gegenwart von überflüssigem Alkali: 452. — 10. Gegen organische Verbindungen: 453. — 11. Verschiedenes: 453. — X. Weitere Verbindungen des As_2O_3. 1. Sulfate des dreiwertigen As: 453. — 2. Verbindungen mit Halogenalkalimetallen: 453. — 3. Derivate der Essigsäure, Oxalsäure und Weinsäure: 453. — 4. Arsenosowolframate, -molybdate und ähnliche Verbindungen: 453.

C. Arsentrioxyd mit Arsenpentoxyd.
a) Wasserfreie Verbindungen.
α) $2As_2O_3, As_2O_5$: 453.
β) As_2O_4: 454.
b) Wasserhaltige Verbindungen: 454.

D. As_2O_5.
I. Darstellung: 454. — II. Eigenschaften: 454, 1123.

E. Hydrate des As_2O_5.
I. Bildung: 455. — II. Darstellung: 456. — III. Eigenschaften. a) Allgemeines: 456. — b) Spezielles.
α) $8H_2O, 2As_2O_5$: 456.
β) H_2O, As_2O_5: 456.
γ) $2H_2O, As_2O_5$: 456.
δ) $3H_2O, As_2O_5$: 456.
ε) $3H_2O, As_2O_5, H_2O$: 456.
IV. Wäßrige Lösung: 457. — V. Charakter der Arsensäure: 457, 1123. — VI. Reaktionen der wäßrigen Lösung der Arsensäure. α) Verhalten bei der Elektrolyse: 458. — β) Gegen P-Verbindungen: 459. — γ) Gegen Schwefel: 459. — δ) Gegen H_2S: 459. — ε) Gegen SO_2: 460. — ζ) Gegen Thiosulfate: 460. — η) Gegen Halogenverbindungen: 460. — ϑ) Gegen Hydrazinsalze: 460. — ι) Gegen Metalle: 460. — κ) Gegen verschiedene Reduktionsmittel: 461. — VII. Arsenate. α) Allgemeines: 461. — β) Bildungsweisen: 461. — γ) Eigenschaften: 462. — VIII. Weitere Verbindungen des As_2O_5: 463.

Arsen und Stickstoff.
A. AsN: 463.
B. $As_2(NH)_3$: 464.
C. $As(NH_2)_3$: 464.
D. Ammoniumarsenite.
a) $(NH_4)_4As_2O_5$: 464.
b) NH_4AsO_2: 464.
E. Ammoniumarsenate.
a) $(NH_4)_3AsO_4, 3H_2O$: 465.
b) $(NH_4)_2HAsO_4$: 465.
c) $(NH_4)H_2AsO_4$: 465.
F. $3NH_3O, H_3AsO_4$: 466.
G. $As_2O_5, 3NH_3$: 1123.

Arsen und Schwefel.
I. Arsensulfide: 466, 1123.
A. As_6S: 466.
B. As_3S: 466.
C. As_4S_3: 467, 1124.
D. As_2S_2.
a) Vorkommen: 467. — b) Bildung und Darstellung: 467, 1124. — c) Eigenschaften: 467, 1124.
E. As_2S_3.
1. Gelbe Modifikation: 469.
a) Vorkommen: 469. — b) Bildung und Darstellung: 469, 1124. c) Physikalische Eigenschaften: 469, 1124. — d) Chemisches Verhalten. 1. Bei Abwesenheit von H_2O: 469. — 2. Bei Gegenwart von H_2O. α) Mit H_2O selbst und mit H_2O_2: 471. — β) Mit S und S-Verbindungen: 471. — γ) Mit Halogenen und Halogenverbindungen: 471. — δ) Mit HNO_3: 471. — ε) Mit Basen, Karbonaten und Sulfiden: 472, 1124. — ζ) Mit Schwermetallen: 472.
2. Rote Modifikation: 472.
3. Kolloidales Arsentrisulfid: 473, 1124.
4. Verbindungen des As_2S_3.
a) Mit H_2O: 475.
b) Mit H_2S: 475.
c) Sulfarsenite.
α) Allgemeines: 475. — β) Darstellung: 476. — γ) Eigenschaften: 477.
d) Sulfoxyarsenite: 477.
F. As_2S_5.
1. Bildung und Darstellung:

478. — 2. Eigenschaften: 479. — 3. Verbindungen. a) Mit H_2O: 479. — b) Mit H_2S: 480. — c) Sulfarsenate. α) Allgemeines: 480. — β) Bildung und Darstellung: 480. — γ) Eigenschaften: 481, 1124. —
d) Sulfoxyarsensäuren.
α) H_3AsO_3S: 482.
β) $H_3AsO_2S_2$: 482.
e) Sulfoxyarsenate.
α) Allgemeines: 482.
β) Spezielles: 482.
II. Arsenoxysulfide: 484.
III. Arsenososulfate.
a) As_2O_3,SO_3: 484.
b) $3As_2O_3,4SO_3,H_2O$: 484.
c) $As_2O_3,2SO_3$: 485.
d) $As_2O_3,3SO_3$: 485.
e) $As_2O_3,4SO_3$: 485.
f) $As_2O_3,6SO_3$: 485.
g) $As_2O_3,8SO_3$: 485.

Arsen, Schwefel und Stickstoff.
A. As_2S_3,NH_3: 485.
B. Ammoniumsulfarsenite.
a) $(NH_4)_3AsS_3$: 486.
b) $NH_4As_3S_5,2H_2O$: 486.
C. Arsenpentasulfid-Ammoniak: 486.
D. Ammoniumsulfarsenate.
a) $(NH_4)_3AsS_4$: 486.
b) $(NH_4)_4As_2S_7$: 486.
c) $(NH_4)_5As_3S_{10}$: 486.
d) NH_4AsS_3: 487.
e) Saurere Salze: 487.
E. Ammoniummonosulfoxyarsenate.
a) $(NH_4)_3AsO_3S$.
α) Mit 3 Mol. H_2O: 487.
β) Mit 4 Mol. H_2O: 487.
b) $(NH_4)_2HAsO_3S$: 487.
F. Ammoniumarsensulfat: 488.

Arsen und Selen.
A. Arsenselenide.
a) As_2Se: 488.
b) As_2Se_3: 489.
c) As_2Se_5: 489.
B. Ammoniumarsenselenat: 490.
C. Arsenselensulfide.
a) Vom As'''.
α) As_2Se_2S: 490.
β) As_2SeS_2: 490.
b) Vom As'''''.
α) $As_2Se_3S_2$: 490.
β) $As_2Se_2S_3$: 490.

Arsen und Fluor.
A. $AsFl_3$: 491.
B. $AsFl_5$: 492.
C. Arsentrifluorid-Ammoniak: 493.
D. Arsenpentafluorid-Ammoniumfluorid: 493.

Arsen und Chlor.
A. $AsCl_3$.
I. Geschichtliches: 493. — II. Bildung. a) Aus As: 493. — b) Aus As_2O_3: 493. c) Aus As_2O_5 und H_3AsO_4: 494. — d) Aus Arsensulfiden: 494. — e) Aus anderen Arsenverbindungen: 495 III. Darstellung: 495. — IV. P kalische Eigenschaften: 495, 112 V. Chemisches Verhalten: 496, 112 VI. $AsCl_3$ als Lösungsmittel für ar Stoffe; Verbindungen des $AsCl_3$:
B. AsOCl: 499.
C. Arsentrichlorid-Ammoniak: 499.
D. NH_4Cl,As_2O_3: 499.
E. $2NH_4Cl,AsOCl$: 500.
F. AsSCl: 500.
G. $2AsSCl,As_2S_3$: 500.
H. $2AsFl_3,SCl_4$: 500.

Arsen und Brom.
A. $AsBr_3$: 501.
B. AsOBr: 502.
C. $2AsOBr,3As_2O_3,12H_2O$: 502.
D. Arsentribromid-Ammoniak: 503.
E. $NH_4Br,2As_2O_3$: 503.
F. $AsSBr,SBr_2$: 503.

Arsen und Jod.
A. Arsenjodide.
a) AsJ: 503.
b) AsJ_2: 504, 1124.
c) AsJ_3.
α) Bildung: 504. — β) Darstellu 505. — γ) Physikalische Eigenschaf 505. — δ) Chemisches Verhalten:
d) AsJ_5: 506.
B. $2AsOJ,3As_2O_3,12H_2O$: 507.
C. $As_3O_3J_4$ (?): 507.
D. Arsentrijodid-Ammoniak.
a) $AsJ_3,4NH_3$: 507.
b) $AsJ_3,12NH_3$: 507.
E. $NH_4J.2As_2O_3$: 507.
F. Arsensulfojodide.
a) AsSJ: 508.
b) As_2SJ_4: 508.
G. $2AsSJ,As_2S_3$: 508.
H. $2AsJ_3,SJ_6$: 508.
J. $2As_2S_3,9AsOJ$: 509.

Arsen und Phosphor.
A. Arsenphosphide.
a) As_2P: 509.
b) AsP: 509.
B. Arsenoxyphosphide.
a) $As_3P_2O_2$: 510.
b) As_4PO_2: 510.
C. $AsPS_4$: 510.

Arsen und Bor.
AsH_3,BBr_3: 511.

Arsen und Kohlenstoff: 511.
A. $As(CH_3.CO_2)_3$. Arsenacetat: 512.
B. Oxalsäure und As_2O_3: 512.
C. $(AsO)H_5C_4O_6$, 1 oder 2.5 Mol. H_2O. Tar monoarsenige Säure: 512, 1125.
D. Tartrodiarsenige Säure: 513.
E. Arsentricyanid: 513.
F. Ammoniumtartarsenit: 513, 1125.
G. Arsensulfocyanid. $As(CNS)_3$: 514.
H. Verbindungen von Arsenhalogeniden organischen Basen.

a) $AsCl_3,3C_6H_5NH_2$: 514, 1125.
b) Arsentrichlorid-Chinolin: 514.
c) $AsJ_3,3C_6H_5NH_2$: 514.

Arsen und Kalium.

I. Kaliumarsenide: 514.
a) K_3As: 515.
b) K_2As_4: 515.

II. Kalium, Arsen und Sauerstoff.
A. Kaliumarsenite.
a) K_3AsO_3: 515.
b) $K_4As_2O_5.6H_2O$: 515.
c) $KAsO_2$ (?): 515.
d) $K_4As_6O_{11},3H_2O$ (?): 515.
e) $K_2As_4O_7,2H_2O$: 515.
B. Kaliumarsenate.
a) K_3AsO_4: 516.
b) K_2HAsO_4,H_2O: 516.
c) KH_2AsO_4.
α) Wasserfrei: 516.
β) Mit 1 Mol. H_2O: 517.

III. Kalium, Arsen und Stickstoff. Kaliumarsenid-Ammoniak.
a) $K_3As.NH_3$: 517.
b) K_2As_4,NH_3: 517.

IV. Kalium, Arsen und Schwefel.
A. Kaliumsulfarsenite.
a) K_3AsS_3 (?): 518.
b) $K_4As_2S_5$ (?): 518.
c) $K_6As_4S_9,8H_2O$: 518.
d) $KAsS_2,2.5H_2O$: 518.
e) KAs_3S_5,H_2O: 518.
B. Kaliumsulfarsenate.
a) K_3AsS_4,H_2O: 519.
b) $K_4As_2S_7$: 519.
c) $KAsS_3$: 519.
C. Kaliumsulfoxyarsenate.
a) $K_3AsOS_3,7H_2O$: 519.
b) $K_3AsO_2S_2,?H_2O$: 519.
c) Kaliummonosulfoxyarsenate.
α) $K_3AsO_3S,2H_2O$: 519.
β) $K_2HAsO_3S,2.5H_2O$: 520.
γ) KH_2AsO_3S,H_2O: 520.
D. $K_3AsO_4,10K_2SO_4$: 520.
E. Kaliumarsensulfate.
a) $2K_2O,As_2O_5,2SO_3,3H_2O$: 521.
b) $5K_2O,As_2O_5,8SO_3,6H_2O$: 521.

V. Kalium, Arsen und Selen.
A. $KAsSe_2,2H_2O$: 521.
B. $K_6As_2O_3Se_5,10H_2O$: 522.
C. Kaliumarsenselenate.
a) $2K_2O.As_2O_5,2SeO_3,3H_2O$: 522.
b) $3.5K_2O,As_2O_5,5SeO_3,5.5H_2O$: 522.

VI. Kalium, Arsen, Schwefel und Selen.
$3K_2S,As_2Se_5,12H_2O$: 522.

VII. Kalium, Arsen und Halogene.
A. Kaliumfluorid-Arsenpentafluorid.
a) $2(KFl,AsFl_5),H_2O$: 523.
b) $2KFl,AsFl_5,H_2O$: 523.
B. $KFl,AsOFl_3,H_2O$: 523.
C. $(2KFl,AsFl_5),(2KFl,AsOFl_3),3H_2O$: 524.
D. Kaliumchlorid-Arsentrioxyd.
a) KCl,As_2O_3: 524.
b) $KCl,2As_2O_3$: 524.
E. $KBr,2As_2O_3$: 524.
F. Kaliumjodid-Arsentrioxyd.
a) KJ,As_2O_3: 525.
b) $KJ,2As_2O_3$: 525.
G. Saures Kaliumarsenit mit Kaliumjodid (?).
a) $2KOH,3As_2O_3,2KJ$: 525.
b) $6KOH,3As_2O_3,2KJ$: 525.

VIII. Kalium, Arsen und Kohlenstoff.
A. Kaliumarsenosooxalat: 526.
B. Kaliumtartrarsenit: 526.
C. Kaliumtartrarsenat: 526.

Arsen und Rubidium.

I'. Rubidium, Arsen und Sauerstoff.
A. Rubidiumarsenit. $RbAsO_2$: 1125.
B. Rubidiumarsenate.
a) $Rb_3AsO_4,2H_2O$: 1125.
b) Rb_2HAsO_4,H_2O: 1125.
c) RbH_2AsO_4: 1125.

I. Rubidium, Arsen und Selen.
$2Rb_2O,As_2O_5,2SeO_3,3H_2O$: 527.

II. Rubidium, Arsen und Halogene.
A. $3RbCl,2AsCl_3$: 527.
B. $RbCl,As_2O_3$: 527.
C. $3RbBr,2AsBr_3$: 527.
D. $RbBr,As_2O_3$: 528.
E. $3RbJ,2AsJ_3$: 528.
F. RbJ,As_2O_3: 528.

Arsen und Cäsium.
A. $3CsCl,2AsCl_3$: 528.
B. $CsCl,As_2O_3$: 528.
C. $3CsBr,2AsBr_3$: 529.
D. $CsBr.As_2O_3$: 529.
E. $3CsJ,2AsJ_3$: 529.
F. CsJ,As_2O_3: 529.

Arsen und Lithium.
A. Li_3As: 529.
B. Lithiumarsenate.
a) Li_3AsO_4 mit $^1/_2$ Mol. H_2O oder wasserfrei: 530.
b) $LiH_2AsO_4,1^1/_2H_2O$: 530.
C. Lithiumsulfarsenite: 530.
D. Lithiumsulfarsenate.
a) Li_3AsS_4,nH_2O: 530.
b) Lithiumpyrosulfarsenat: 530.
c) Lithiummetasulfarsenat: 530.
E. $LiJ,2As_2O_3,3.5H_2O$: 530.

Arsen und Natrium.

I. Natriumarsenid.
a) Allgemeines: 531.
b) Na_3As: 531.

II. Natrium, Arsen und Sauerstoff.
A. Natriumarsenite: 531.
a) Na_3AsO_3?: 532.
b) $Na_4As_2O_5$ und $NaAsO_2$: 532.
B. Natriumarsenate: 532, 1126.
a) Na_3AsO_4.
α) Wasserfrei: 532.
β) Hydrate.
1. Mit 4.5 Mol. H_2O: 532.
2. Mit 10 Mol. H_2O: 532.
3. Mit 12 Mol. H_2O: 533.
γ) Wäßrige Lösung: 533.
b) Na_2HAsO_4.

α) Mit 7 Mol. H_2O: 533.
β) Mit 12 Mol. H_2O: 534.
c) $Na_3H_3(AsO_4)_2,8H_2O$: 535.
d) NaH_2AsO_4.
α) Mit 1 Mol. H_2O: 535.
β) Mit 2 Mol. H_2O: 535.
γ) Wäßrige Lösung: 535.
e') $NaAsO_4$: 1126.
e) $Na_6As_8O_{17},21H_2O$: 535.
III. Natrium, Arsen und Stickstoff.
A. Na_2As,NH_2: 536.
B. Ammoniumnatriumarsenate.
a) $(NH_4)NaHAsO_4,4H_2O$: 536.
b) $(NH_4)_2NaAsO_4,4H_2O$: 536.
c) $Na_3(NH_4)_3H_6(AsO_4)_4,6H_2O$: 536.
IV. Natrium, Arsen und Schwefel.
A. Natriumsulfarsenite.
a) Na_3AsS_4: 536.
b) $Na_4As_2S_7$: 536.
c) $NaAsS_2$ mit 0.5 oder 1.5 Mol. H_2O: 536.
d) $Na_2As_4S_7,6H_2O$: 537.
e) $NaAs_3S_5,4H_2O$: 537.
B. Natriumsulfarsenate.
a) Na_3AsS_4 mit 8 oder 9 Mol. H_2O: 537.
b) $Na_4As_2S_7$: 539.
c) $NaAsS_3$: 539.
C. Natriumsulfoxyarsenit.
$Na_8As_{18}O_7S_{24},30H_2O$: 539.
D. Natriumsulfoxyarsenate.
a) $Na_3AsOS_3,11H_2O$: 539.
b) $Na_3AsO_2S_2,10H_2O$: 540.
c) Natriummonosulfoxyarsenate.
α) $Na_3AsO_3S,12H_2O$: 541.
β) $Na_2HAsO_3S,8H_2O$: 542.
γ) NaH_2AsO_3S: 542.
d) Natriumsulfoxyarsenate fraglicher Natur.
α) $Na_{12}As_4O_{11}S_5,48H_2O$: 543.
β) $Na_6As_2O_5S_3,24H_2O$: 543.
E. $2Na_2O,As_2O_5,2SO_3,3H_2O$: 543.
F. $Na_3AsS_4,(NH_4)_3AsS_4$: 543.
V. Natrium, Arsen und Selen.
A. $Na_3AsSe_3,9H_2O$: 543.
B. $Na_3AsSe_4,9H_2O$: 544.
C. Natriumselenoxyarsenate.
a) $Na_3AsO_3Se,12H_2O$: 544.
b) $3Na_2Se,3Na_2O,As_2O_5,50H_2O$: 545.
VI. Natrium, Arsen, Schwefel und Selen.
A. Natriumsulfoselenoarsenate.
a) $Na_3AsSSe_3,9H_2O$: 545
b) $3Na_2S,As_2Se_5,18H_2O$: 546.
c) $Na_3AsS_2Se_2,9H_2O$: 546.
d) $Na_6As_2S_5Se_3,16H_2O$: 546.
e) $Na_3AsS_3Se,8H_2O$: 546.
f) $Na_6As_2S_7Se,16H_2O$: 546.
B. Natriumsulfoselenooxyarsenate.
a) $Na_6As_2O_3S_3Se_2,20H_2O$: 547.
b) $Na_6As_2O_4S_3Se,20H_2O$: 547.
c) $Na_3AsO_2SSe,10H_2O$: 547.
d) $Na_6As_2O_5S_2Se,24H_2O$: 548.
e) $Na_9As_3O_9S_2Se_2,36H_2O$: 548.
VII. Natrium, Arsen und Halogene.
A. $2Na_3AsO_4,NaFl,19H_2O$: 548.
B. $NaBr,2As_2O_3$: 548.
C. $NaJ,2As_2O_3$: 548.
VIII. Natrium, Arsen und Kohlenstoff.
A. Natriumtartrarsenit: 549, 1126.
B. Natriumtartrarsenat: 549.
IX. Kaliumnatriumarsenate.
A. $KNaHAsO_4,7H_2O$: 549.
B. $K_3Na_3H_6(AsO_4)_4,9H_2O$: 549.
X. Kaliumnatriumsulfarsenat: 549.

Arsen und Baryum.
I. Ba_3As_2: 550.
II. Baryum, Arsen und Sauerstoff.
A. Baryumarsenite.
a) Baryumorthoarsenite.
α) $Ba_3(AsO_3)_2$: 550.
β) $BaH_4(AsO_3)_2,34H_2O$: 550.
b) $Ba_2As_2O_5,xH_2O$: 550.
c) $Ba(AsO_2)_2$: 551.
d) $BaAs_4O_7$: 551.
B. Baryumarsenate.
a) $Ba_3(AsO_4)_2$ (mit H_2O?): 551.
b) $BaHAsO_4,H_2O$: 552.
c) $BaH_4(AsO_4)_2,2H_2O$: 554.
III. Ammoniumbaryumarsenat. $(NH_4)BaAsO_4,0.5H_2O$: 554.
IV. Baryum, Arsen und Schwefel.
A. Baryumsulfarsenite.
a) $Ba_3(AsS_3)_2,14H_2O$: 554.
b) $Ba_2As_2S_5$.
α) Mit 5 Mol. H_2O: 555.
β) Mit 15 Mol. H_2O: 555.
c) $Ba(AsS_2)_2,2H_2O$: 555.
d) $BaAs_{12}S_{19}$: 555.
B. Baryumsulfarsenate.
a) $Ba_3(AsS_4)_2$: 555.
b) $Ba_2As_2S_7$: 556.
c) $Ba(AsS_3)_2$: 556.
C. $Ba_3(AsS_4)_2,Ba_2As_2S_5,8H_2O$: 556.
D. $Ba_5As_4O_2S_{11},6H_2O$: 556.
E. Baryumsulfoxyarsenate.
a) $Ba_3(AsO_2S_2)_2$ mit 4 oder 6 Mol. H_2O: 556.
b) Baryummonosulfoxyarsenate.
α) $Ba_3(AsO_3S)_2,6H_2O$: 556.
β) $BaHAsO_3S,10H_2O$: 557.
V. Baryum, Arsen und Halogene.
A. $Ba_5(AsO_4)_3Fl$: 557.
B. $Ba_5(AsO_4)_3Cl$: 557.
C. Baryumbromid-Arsentrioxyd: 557.
D. $Ba_5(AsO_4)_3Br$: 557.
E. $BaJ_2,3As_2O_3,8H_2O$: 557.
F. $Ba_5(AsO_4)_3J$: 557.
VI. Baryumtartrarsenit: 558.
VII. Baryum, Arsen und Alkalimetalle.
A. Kaliumverbindungen.
a) $KBaAsO_4$: 558.
b) $KBaAsOS_3,7H_2O$: 558.
B. Natriumverbindungen.
a) $NaBaAsO_4,9H_2O$: 558.
b) $NaBaAsO_3S,9H_2O$: 558.
c) $Na_2Ba_7As_6O_7S_{14},12H_2O$ (?): 559.
d) $NaBaAsO_3Se,9H_2O$: 559.

Arsen u[illegible]
I. Sr[illegible]
II. St[illegible] **uerstoff.**

A. Strontiumarsenite.
a) $Sr_3(AsO_3)_2$?: 560.
b) $Sr_2As_2O_5,2H_2O$: 560.
c) $Sr_3As_4O_9$: 560.
d) $Sr(AsO_2)_2,4H_2O$: 560.
B. Strontiumarsenate.
a) $Sr_3(AsO_4)_2$: 560.
b) $SrHAsO_4$ wasserfrei oder mit 1 Mol. H_2O: 561.
c) $SrH_4(AsO_4)_2,2H_2O$: 562.
III. Ammoniumstrontiumarsenat. $(NH_4)SrAsO_4,0.5H_2O$: 562.
IV. Strontium, Arsen und Schwefel.
A. Strontiumsulfarsenite.
a) $Sr_2As_2S_5,15H_2O$: 562.
b) $Sr(AsS_2)_2,2.5H_2O$: 562.
B. Strontiumsulfarsenate.
a) $Sr_3(AsS_4)_2$: 562.
b) Strontiumpyrosulfarsenat: 562.
C. $Sr_3(AsS_4)_2,Sr_2As_2S_5,8H_2O$: 562.
D. Ammoniumstrontiummonosulfoxyarsenat. $(NH_4)SrAsO_3S,xH_2O$: 563.
V. Strontium, Arsen und Halogene.
A. $Sr_5(AsO_4)_3Fl$: 563.
B. $Sr_5(AsO_4)_3Cl$: 563.
C. Strontiumbromid-Arsentrioxyd: 563.
D. $Sr_5(AsO_4)_3Br$: 563.
E. $SrJ_2,3As_2O_3,12H_2O$: 563.
F. $Sr_5(AsO_4)_3J$: 563.
VI. Strontium, Arsen und Kohlenstoff.
A. Strontiumtartrarsenit: 564.
B. Strontiumtartrarsenit-Ammoniumnitrat: 564.
VII. Strontium, Arsen und Alkalimetalle.
A. $KSrAsO_4$: 564.
B. $NaSrAsO_4$ wasserfrei, sowie mit 1 oder 9 Mol. H_2O: 564.
C. $NaSrAsOS_3,10H_2O$: 565.

Arsen und Calcium.

I. Ca_3As_2: 565.
II. Calcium, Arsen und Sauerstoff.
A. Calciumarsenite.
a) Calciumorthoarsenite.
α) $Ca_3(AsO_3)_2$: 566.
β) $CaH_4(AsO_3)_2,xH_2O$: 566.
b) $Ca_2As_2O_5$: 567.
c) $Ca_3As_4O_9,xH_2O$: 567.
d) $Ca(AsO_2)_2$: 568.
e) Saure Arsenite: 568.
B. Calciumarsenate.
a) $6CaO,As_2O_5,6H_2O$: 568.
b) $Ca_3(AsO_4)_2,3H_2O$: 568, 1126.
c) $CaHAsO_4$ mit H_2O: 568.
d) $CaH_4(AsO_4)_2,H_2O$: 570.
III. Ammoniumcalciumarsenat. $(NH_4)CaAsO_4$ mit H_2O: 570.
IV. Calcium, Arsen und Schwefel.
A. Calciumsulfarsenite.
a) $Ca_3(AsS_3)_2,15H_2O$: 571.
b) $Ca_3(AsS_3)_2,4CaS,25H_2O$: 572.
c) $Ca_2As_2S_5$(?): 572.
d) $Ca(AsS_2)_2,10H_2O$: 572.
e) $CaAs_6S_{13},10H_2O$: 572.
f) $Ca(As_9S_{14})_2,10H_2O$: 572.
B. Calciumsulfarsenate.
a) $Ca_3(AsS_4)_2,20H_2O$: 573.
b) $CaAs_2S_7$: 573.
c) $Ca_5As_4S_{15},12H_2O$: 573.
C. $Ca_3(AsOS_3)_2,20H_2O$: 573.
V. Calcium, Arsen und Halogene.
A. $Ca_5(AsO_4)_3Fl$: 573.
B. Ca_2AsO_4Cl: 573.
C. $Ca_5(AsO_4)_3Cl$: 574.
D. $Ca_5(AsO_4)_3(Cl,Fl)$: 574.
E. $Ca_5(AsO_4)_3Br$: 574.
F. Ca_2AsO_4Br: 574.
G. $CaJ_2,3As_2O_3,12H_2O$: 574.
H. $Ca_5(AsO_4)_3J$: 574.
VI. Calciumtartrarsenit: 574.
VII. Calcium, Arsen und Alkalimetalle.
A. $KCaAsO_4$: 575.
B. Natriumcalciumarsenate.
a) $NaCaAsO_4$: 575.
b) $Na_4Ca_4As_6O_{21}$: 575.

Arsen und Magnesium.

I. Magnesiumarsenid: 575.
II. Magnesium, Arsen und Sauerstoff.
A. Magnesiumarsenite.
a) $Mg_3(AsO_3)_2$ mit H_2O: 575.
b) $Mg_2As_2O_5,4H_2O$: 576.
c) $3MgO,2As_2O_3$ mit H_2O: 576.
B. Magnesiumarsenate.
a) $Mg_3(AsO_4)_2$ mit 7, 8, 10 und 22 Mol. H_2O: 577.
b) $MgHAsO_4$ mit 0.5, 5, 6.5 oder 7 Mol. H_2O: 577.
c) $MgH_4(AsO_4)_2$: 578.
III. Ammoniummagnesiumarsenat. $(NH_4)MgAsO_4,6H_2O$: 578.
IV. Magnesium, Arsen und Schwefel.
A. Magnesiumsulfarsenite.
a) $Mg_3(AsS_3)_2,9H_2O$: 580.
b) $Mg_2As_2S_5,8H_2O$: 580.
c) $Mg(AsS_2)_2,5H_2O$: 580.
B. Magnesiumsulfarsenate.
a) $Mg_3(AsS_4)_2$: 580.
b) $Mg_5As_4S_{15},30H_2O$: 581.
c) $Mg_2As_2S_7$: 581.
C. $(NH_4)MgAsS_4$(?): 581.
V. Magnesium, Arsen und Halogene.
A. $Mg_5(AsO_4)_3Fl$: 581.
B. Mg_2AsO_4Cl: 581.
C. $Mg_2AsO_4(Fl,Cl)$: 581.
D. Mg_2AsO_4Br: 581.
E. $MgJ_2,3As_2O_3,12H_2O$: 581.
VI. Magnesium, Arsen und Alkalimetalle.
A. Kaliummagnesiumarsenate.
a) $KMgAsO_4$ wasserfrei oder mit 7 Mol. H_2O: 581.
b) $KMg_2H(AsO_4)_2$ mit H_2O: 582.
c) $KMg_2H_2(AsO_4)_3,5H_2O$: 582.
d) $K_4Mg_4As_6O_{21}$: 582.
B. Natriummagnesiumarsenate.
a) $NaMgAsO_4$ wasserfrei oder mit 9 Mol. H_2O: 583.
b) $Na_4Mg_4As_6O_{21}$: 583.
C. Kaliumnatriummagnesiumarsenat. $KNaMg_2(AsO_4)_2,14H_2O$: 583.
VII. Calciummagnesiumarsenate: 583.

Arsen und Beryllium.
A. Berylliumarsenid: 583.
B. Berylliumarsenat: 583.
C. Berylliumsulfarsenit und -sulfarsenat: 584.
D. $BeJ_2,3As_2O_3,8H_2O$: 584.

Arsen und Aluminium.
A. Aluminiumarsenid: 584.
B. $AlAsO_3$: 584.
C. Aluminiumarsenate.
a) $AlAsO_4$: 584.
b) Dialuminiumarsenat?: 584.
c) Saures Aluminiumarsenat: 584.
d) $Al_4As_6O_{21}$: 584.
D. $AlJ_3,6As_2O_3,16H_2O$: 584.
E. $K_3Al_2(AsO_4)_3$: 585.
F. $Na_3Al_2(AsO_4)_3$: 585.
G. Fluornatriumaluminiumarsenat: 585.

Arsen und Titan.
A. $(TiO)_5As_4O_{11}$: 585.
B. Titanylarsenat: 585.

Arsen und Silicium.
A. $AsSi_5$: 586, 1126.
B. Arsenitsodalith: 586.
C. Arsenatsodalith: 586.

Arsen und Chrom.
I. Arsen, Chrom und Sauerstoff.
A. Chromiarsenit: 587.
B. Chromiarsenate: 587.
II. Arsen, Chrom und Stickstoff. Ammoniumarsenchromate
A. Allgemeines über die Arsenchromate: 587.
B. Bildungsweisen und Eigenschaften.
1. Verbindungen $2R_2O, As_2O_5, 4CrO_3$: 588.
2. Verbindungen $3R_2O, As_2O_5, 8CrO_3$: 588.
C. Spezielles.
a) $2(NH_4)_2O,As_2O_5,4CrO_3,H_2O$: 589.
b) $3(NH_4)_2O,As_2O_5,8CrO_3$: 589.
III. Arsen, Chrom und Schwefel.
A. Chromisulfarsenit: 590.
B. Chromisulfarsenat: 590.
IV. Arsen, Chrom und Kalium.
A. Verbindung von dreiwertigem Chrom. $K_3Cr_2(AsO_4)_3$: 590.
B. Verbindung mit sechswertigem Chrom. $2K_2O,As_2O_5,4CrO_3$ wasserfrei oder mit 1 Mol. H_2O: 590.
C. Verbindungen von fraglicher Zusammensetzung.
a) Einwirkungsprodukt von einer wäßrigen Lösung von As_2O_3 auf K_2CrO_4: 591.
b) $K_4Cr_2As_2O_{16},12H_2O$: 591.
c) $K_7Cr_8As_5O_{22},24H_2O$: 591.
d) $K_4H_6Cr_3As_2O_{16}$: 591.
V. Arsen, Chrom und Natrium.
A. Natriumchromiarsenat. $Na_3Cr_2(AsO_4)_2$: 592.
B. $2Na_2O,As_2O_5,4CrO_3$: 592.

Arsen und Wolfram.
I. WAs_2: 592.
II. Arsen, Wolfram und Sauerstoff.
A. Allgemeines.
a) Arsenosowolframate: 593.
b) Arsenwolframate: 593.
c) Arsenosoarsenwolframate: 594.
B. Arsenwolframsäuren.
a) $As_2O_5,9WO_3,14H_2O$: 594.
b) $As_2O_5,18WO_3,xH_2O$: 595.
III. Arsen, Wolfram und Stickstoff.
A. Ammoniumarsenosowolfrat: 595.
B. Ammoniumarsenwolframate.
a) $4(NH_4)_2O,As_2O_5,6WO_3,5H_2O$: 595.
b) $7(NH_4)_2O, As_2O_5, 14WO_3, 17H_2O$: 595.
c) $5(NH_4)_2O, As_2O_5, 17WO_3, 8H_2O$: 596.
d) $3(NH_4)_2O, As_2O_5, 18WO_3$ mit 14 oder 18 Mol. H_2O: 596.
e) $3(NH_4)_2O, As_2O_5, 21WO_3, xH_2O$: 596.
f) $3(NH_4)_2O,As_2O_5,24WO_3,12H_2O$: 597.
IV. W_2AsCl_9: 597.
V. Arsen, Wolfram und Kalium.
A. Kaliumarsenwolframate.
a) $3K_2O,As_2O_5,6WO_3,3H_2O$: 597.
b) $5K_2O, As_2O_5, 17WO_3, 22H_2O$: 597.
c) $8K_2O, As_2O_5, 18WO_3, 14H_2O$: 597.
B. Kaliumarsenosoarsenwolframat: 597.
C. Kaliumarsenosophosphorwolframate.
a) $10K_2O, 14As_2O_3, 3P_2O_5, 32WO_3, 28H_2O$: 598.
b) $7K_2O,As_2O_3,4P_2O_5,60WO_3,55H_2O$: 598.
VI. Arsen, Wolfram und Natrium.
A. Natriumarsenosowolframat: 598.
B. Natriumarsenwolframate.
a) $3Na_2O, As_2O_5, 3WO_3, 20H_2O$: 598.
b) $3Na_2O, As_2O_5, 18WO_3, nH_2O$: 598.
C. $5K_2O, Na_2O, 2As_2O_3, 2P_2O_5, 12WO_3, 15H_2O$: 598.
VII. Arsen, Wolfram und Baryum.
A. $4BaO,As_2O_5,9WO_3,21H_2O$: 599.
B. $7BaO,As_2O_5,22WO_3,54H_2O$: 599.

Arsen und Molybdän.
I. Arsen, Molybdän und Sauerstoff.
A. Arsensaures Molybdänsesquioxyd: 599.
B. Arsensaures Molybdändioxyd.
a) Sekundäres?: 599.
b) Primäres?: 599.
C. Arsen und sechswertiges Molybdän.
a) Allgemeines: 599.
b) Arsenmolybdänsäuren.
α) $As_2O_5,6MoO_3$ mit 10 oder 18 Mol. H_2O.
I. Bildung: 602.
II. Darstellung: 602.
III. Hydrate.
1. Mit 10 Mol. H_2O: 602.
2. Mit 18 Mol. H_2O: 602.
IV. Verhalten der wäßrigen Lösung gegen Reagentien: 603.
V. Konstitution: 603.
VI. Salze: 603.

β) $As_2O_5,18MoO_3$ mit 28 oder 38 Mol. H_2O.
I. Bildung: 605.
II. Darstellung: 605.
III. Hydrate.
1. Mit 28 Mol. H_2O: 605.
2. Mit 38 Mol. H_2O: 606.
IV. Verhalten der wäßrigen Lösung gegen Reagentien: 606.
V. Konstitution: 606.
VI. Salze: 606.

II. Arsen, Molybdän und Stickstoff.
A. Ammoniumarsenosomolybdat. $3(NH_4)_2O,5As_2O_3,12MoO_3,24H_2O$: 608.
B. Ammoniumarsenmolybdate.
a) $(NH_4)_2O,As_2O_5,2MoO_3$ mit H_2O: 608.
b) $2(NH_4)_2O,As_2O_5,4MoO_3$: 609.
c) $2(NH_4)_2O,As_2O_5,5MoO_3,9H_2O$ und $3(NH_4)_2O,As_2O_5,5MoO_3,8H_2O$: 609.
d) $(NH_4)_2,As_2O_5,6MoO_3,4H_2O$: 609.
e) $2(NH_4)_2O,As_2O_5,6MoO_3$ mit 6 oder 12 Mol. H_2O: 609.
f) $3(NH_4)_2O,As_2O_5,6MoO_3,4H_2O$: 610.
g) $4(NH_4)_2O,As_2O_5,6MoO,nH_2O$: 610.
h) $7(NH_4)_2O,2As_2O_5,14MoO_3,28H_2O$: 610.
i) $5(NH_4)_2O,As_2O_5,16MoO_3$ mit 5, 9 oder 12 Mol. H_2O: 610.
k) $2(NH_4)_2O,As_2O_5,18MoO_3,17H_2O$: 610.
l) $3(NH_4)_2O,As_2O_5,18MoO_3,14H_2O$: 611.
m) $3(NH_4)_2O,As_2O_5,24MoO_3,12H_2O$: 611.

III. Arsen, Molybdän und Schwefel.
A. Allgemeines: 612.
B. Arsentrisulfid-Molybdäntrisulfid: 612.
C. $2(NH_4)_2S,As_2S_5,2MoS_3,5H_2O$: 613.

IV. Arsen, Molybdän und Kalium.
A. Kaliumarsenmolybdate.
a) $K_2O,As_2O_5,2MoO_3,5H_2O$: 613.
b) $2K_2O,As_2O_5,4MoO_3$ mit 5 oder 8 Mol. H_2O: 614.
c) $2K_2O,As_2O_5,5MoO_3$ mit H_2O: 614.
d) $5K_2O,2As_2O_5,10MoO_3$ mit H_2O: 614.
e) $K_2O,As_2O_5,6MoO_3,5H_2O$: 614.
f) $3K_2O,As_2O_5,6MoO_3,8H_2O$: 614.
g) $5K_2O,As_2O_5,16MoO_3$ mit H_2O: 615.
h) $K_2O,As_2O_5,18MoO_3,25H_2O$: 615.
i) $3K_2O,As_2O_5,18MoO_3,26H_2O$: 615.
k) $3K_2O,As_2O_5,24MoO_3,12H_2O$: 616.
B. Kaliumsulfarsensulfomolybdate.
a) $2K_2S.As_2S_5,2MoS_3.8H_2O$: 616.
b) $KAsS_3(MoS_3),4H_2O$: 616.
C. Kaliumsulfarsensulfoxymolybdate.
a) $K_4As_2Mo_2O_3S_{10}$.
α) Mit 6 Mol. H_2O: 617.
β) Mit 10 Mol. H_2O: 617.
b) $KAsS_3(MoO_2S).2^1/_2H_2O$: 617.

V. Rubidiumarsenmolybdate.
a) $Rb_2O.As_2O_5,6MoO_3$: 618.
b) Salz der 18-Reihe: 618.

VI. Cäsiumarsenmolybdate.
a) $Cs_2O,As_2O_5,6MoO_3$: 618.
b) Salz der 18-Reihe: 618.

VII. Lithiumarsenmolybdate.
a) $Li_2O,As_2O_5,6MoO_3,14H_2O$: 618.
b) $3Li_2O,As_2O_5,18MoO_3,34H_2O$: 618.

VIII. Arsen, Molybdän und Natrium.
A. Natriumarsenmolybdate.
a) $Na_2O,As_2O_5,2MoO_3,8H_2O$: 619.
b) $Na_2O,As_2O_5,6MoO_3,12H_2O$: 619.
c) $3Na_2O,As_2O_5,6MoO_3$ mit H_2O: 619.
d) $3Na_2O,As_2O_5,18MoO_3$ mit 24 oder 30 Mol. H_2O: 620.
B. Natriumsulfarsensulfomolybdate.
a) $2Na_2S,As_2S_5,2MoS_3,14H_2O$: 620.
b) $NaAsS_3(MoS_3),6H_2O$: 621.
C. Natriumsulfarsensulfoxymolybdate.
a) $Na_4As_2Mo_2O_3S_{10},15H_2O$: 621.
b) $NaAsS_3(MoO_2S),5H_2O$: 622.

IX. Arsen, Molybdän und Baryum.
A. Baryumarsenosomolybdat. $3BaO,2As_2O_3,8MoO_3,13H_2O$: 622.
B. Baryumarsenmolybdate.
a) $BaO,As_2O_5,6MoO_3,10H_2O$: 622.
b) $3BaO,As_2O_5,6MoO_3$: 622.
c) $3BaO,As_2O_5,18MoO_3$: 622.
C. $2BaS,As_2S_5,2MoS_3,14H_2O$: 622.
D. $Ba_2As_2Mo_2O_3S_{10},12H_2O$: 623.

X. Strontiumarsenmolybdate.
a) $SrO,As_2O_5,6MoO_3,10H_2O$: 623.
b) $3SrO,As_2O_5,6MoO_3$: 623.
c) $3SrO,As_2O_5,18MoO_3,32H_2O$: 623.

XI. Calciumarsenmolybdate.
a) $CaO,As_2O_5,6MoO_3,10H_2O$: 623.
b) $3CaO,As_2O_5,6MoO_3$: 623.
c) $3CaO,As_2O_5,18MoO_3,32H_2O$: 624.

XII. Arsen, Molybdän und Magnesium.
A. Magnesiumarsenmolybdate.
a) $MgO,As_2O_5,6MoO_3,13H_2O$: 624.
b) $3MgO,As_2O_5,18MoO_3,36H_2O$: 624.
B. $Mg_2As_2Mo_2O_3S_{10},16H_2O$: 624.

Arsen und Vanadin.

I. Arsen, Vanadin und Sauerstoff.
A. Vanadylarsenat: 624.
B. Vanadiumarsenate.
a) Allgemeines: 625.
b) Spezielles.
α) $5V_2O_5,5As_2O_5,27H_2O$?: 625.
β) $6V_2O_5,7As_2O_5,3H_2O$?: 626.
γ) V_2O_5,As_2O_5,xH_2O ($x = 0$, 2 oder 10).
1. Darstellung: 626.
2. Anhydrid: 626.
3. Hydrate.
α) Mit $2H_2O$: 626.
β) Mit $10H_2O$: 626.
4. Konstitution: 627.
5. Vanadiummetallarsenate: 627.

II. Arsen, Vanadin und Stickstoff.
A. Ammoniumvanadiumarsenate.
a) $(NH_4)_2O,2V_2O_5,As_2O_5,5H_2O$: 628.
b) $2(NH_4)_2O,2V_2O_5,3As_2O_5,4H_2O$: 629.
B. Ammoniumvanadylvanadinarsenate.

a) $5(NH_4)_2O,12VO_2,6V_2O_5,12As_2O_5,7H_2O$: 629.
b) $4(NH_4)_2O,9VO_2,8V_2O_5,9As_2O_5,11H_2O$: 630.

III. **$K_2O,2V_2O_5,As_2O_5,5H_2O$**: 630.

IV. Arsen, Vanadin und Natrium.
A. Natriumvanadiumarsenat (?): 630.
B. Natriumvanadylsulfarsenat (?): 630.

V. **$2SrO,2V_2O_5,3As_2O_5,21H_2O$**: 630.

VI. **$2CaO,2V_2O_5,3As_2O_5,21H_2O$**: 631.

VII. Magnesiumvanadiumarsenate.
a) $MgO,V_2O_5,As_2O_5,10H_2O$: 631.
b) $2MgO,2V_2O_5,3As_2O_5,23H_2O$: 632.

VIII. Arsen, Vanadin und sechswertiges Wolfram.
A. $16(NH_4)_2O,15V_2O_3,5As_2O_3,26WO_3,101H_2O$: 632.
B. $17(NH_4)_2O,14.5V_2O_3,2As_2O_5,29WO_3,98H_2O$: 632.
C. $18(NH_4)_2O,13V_2O_5,2As_2O_5,39WO_3,88H_2O$: 633.
D. $17(NH_4)_2O,4V_2O_3,7V_2O_5,2As_2O_5,32WO_3,73H_2O$: 633.
E. $88(NH_4)_2O,69V_2O_3,12P_2O_5,2As_2O_5,148WO_3,484H_2O$: 634.
F. $82(NH_4)_2O,12P_2O_5,52V_2O_5,3As_2O_5,201WO_3,567H_2O$: 634.
G. $99(NH_4)_2O,6V_2O_3,12P_2O_5,66V_2O_5,2As_2O_5,191WO_3,522H_2O$: 634.

Arsen und Uran.

A. **$UO_2(AsO_2)_2$**: 635.

B. Uranarsenate.
a) Uranoarsenate.
α) $U_3(AsO_4)_4$: 635.
β) $UH_2(AsO_4)_2,3H_2O$: 635.
b) Uranylarsenate.
α) $(UO_2)_3(AsO_4)_2,12H_2O$: 635.
β) $(UO_2)_2As_2O_7$: 636.
γ) $(UO_2)HAsO_4,4H_2O$: 636.
δ) $(UO_2)H_4(AsO_4)_2,3H_2O$: 636.

C. Arsen, Uran und Schwefel.
a) Uranylsulfarsenit (?): 636.
b) Uranylsulfarsenat (?): 636.

D. **$NH_4(UO_2)AsO_4,xH_2O$**: 636.

E. **$Na(UO_2)AsO_4,2.5H_2O$**: 636.

F. **$Ca(UO_2)_2(AsO_4)_2,8H_2O$**: 637.

Arsen und Mangan.

I. MnAs: 637, 1126.

II. Arsen, Mangan und Sauerstoff.
A. Manganoarsenite.
a) $5MnO,As_2O_3$ mit H_2O: 637.
b) $Mn_3(AsO_3)_2,3H_2O$: 637.
c) $Mn_3As_4O_9,5H_2O$: 638.
B. Manganoarsenate.
a) Natürliche basische Manganoarsenate: 638.
b) $Mn_3(AsO_4)_2,H_2O$: 638.
c) $Mn_5As_4O_{15}$.
α) Mit 2 Mol. H_2O: 638.
β) Mit 5 Mol. H_2O: 639.
d) $Mn_2As_2O_7$: 639.
e) $MnHAsO_4,H_2O$: 639.
f) $MnH_4(AsO_4)_2$: 639.
C. $MnAsO_4,H_2O$: 639.
D. Manganomanganiarsenat: 640.

III. **$(NH_4)MnAsO_4,6H_2O$**: 640.

IV. Arsen, Mangan und Schwefel.
A. Manganosulfarsenit: 640.
B. Manganopyrosulfarsenat: 640.

V. Arsen, Mangan und Halogene.
A. Mn_2AsO_4Cl: 640.
B. Mn_2AsO_4Br: 640.
C. $Mn_5(AsO_4)_3Br$: 640.

VI. Arsen, Mangan und Alkalimetalle.
A. Kaliummanganoarsenat. $KMnAsO_4$: 641.
B. Natriummanganoarsenate.
a) $Na_4Mn(AsO_4)_2$: 641.
b) $Na_8Mn_2As_6O_{21}$: 641.

VII. Arsen, Mangan und Calcium (Magnesium, Aluminium).
A. Brandtit. $Ca_2Mn(AsO_4)_2,2H_2O$: 641.
B. Berzeliit. $(Ca,Mg,Mn,Na_2)_3,(AsO_4)_2$: 641.
C. Basische, Magnesium- und Calciumhaltige Manganoarsenate: 641.
D. Manganomanganialuminiumarsenate: 641.

VIII. Arsen, Mangan und Molybdän.
A. Manganoarsenosomolybdat. $2MnO,3As_2O_3,6MoO_3,6H_2O$: 642.
B. Manganarsenmolybdate.
a) $MnO,As_2O_5,6MoO_3,13H_2O$: 642.
b) $3MnO,As_2O_5,18MoO_3,36H_2O$: 642.

IX. Manganvanadinarsenat. **$2MnO,2V_2O_5,3As_2O_5,xH_2O$**: 642.

Antimon.

Metall.

Literatur: 643.

A. Geschichte: 643.

B. Vorkommen. a) In Mineralien: 644. — b) In Wässern: 645. — c) In Handelsprodukten: 645, 1127.

C. Darstellung: 645. a) Aeltere Verfahren: 646. — b) Neuere, im Großbetrieb verwendbare Methoden. α) Aus Antimonglanz, durch Reduktion mit Fe. 1. Vorbearbeitung des Antimonglanzes: 646. — 2. Ausführung des Verfahrens: 646. — β) Aus Antimonglanz durch Röstung und Reduktion des Oxydes; auch aus oxydischen Erzen: 647. — γ) Verschiedene andere, trockene Methoden: 648. — δ) Auf nassem Wege aus Antimonglanz: 648. — ε) Aus Fahlerzen usw.: 648. — ζ) Aus Bleiabstrichen: 648. — η) Aus Fahlerzspeisen: 649. — ϑ) Auf elektrolytischem Wege: 649. — c) Raffination. α) Reinigung von Beimengungen im allgemeinen: 649. — β) Reinigung

nur von Arsen: 650. — γ) Prüfung auf Reinheit: 651.

D. **Physikalische Eigenschaften**: 651. — a) Rhomboedrisches: 652. — b) Schwarzes: 654. — c) Gelbes: 655. — d) Kolloidales: 655. — e) Explosives: 655. — f) Andere Modifikationen: 658.

E. **Chemische Eigenschaften**. a) Verhalten gegen H, O, H_2O, H_2O_2 und O_3: 658. — b) Gegen N und N-Verbindungen: 659. — c) Gegen S und S-Verbindungen: 659. — d) Gegen Halogene u. Halogenverbindungen: 660, 1127. — e) Gegen B, P, As, Si u. deren Verbindungen: 660. — f) Gegen Metalle und deren Verbindungen: 660. — g) Verhalten als Anode: 661.

F. **Atom- und Molekulargewicht**. a) Atomgewicht: 661. — b) Molekulargewicht: 662.

G. **Allgemeines über die Verbb. des Sb.** a) Wertigkeit und Verbindungsformen: 662. — b) Spektrum: 663, 1127. — c) Physiologische und pharmakolog. Wirkung der Sb-Verbindungen: 663.

H. **Analytisches**: 664, 1127.

I. **Verwendung der Sb und der Sb-Verbindungen**: 667.

Antimon und Wasserstoff.

A. **Fester Antimonwasserstoff (?)**: 667.

B. **Antimonwasserstoff.** SbH_3: 667.
a) Bildung und Darstellung: 668. — b) Reinigung und Reindarstellung: 669. — c) Physikalische Eigenschaften: 669. — d) Zerfall in Antimon und Wasserstoff. α) Des flüssigen: 669. — β) Des gasförmigen. 1. Bei niederer oder gewöhnlicher Temp.: 670. — 2. Explosiver Zerfall: 671. — 3. Zersetzung durch Hitze: 671. — e) Chemisches Verhalten. α) Gegen O: 672. — β) Gegen H_2O und H_2O_2: 672. — γ) Gegen N und N-Verbindungen: 672. — δ) Gegen S und S-Verbindungen: 672 — ε) Gegen Cl und Cl-Verbindungen: 672. — ζ) Gegen Br und J: 673. — η) Gegen B-, P- und Sb-Halogenide: 673. — ϑ) Gegen CO_2, CS_2 und Merkaptan: 673. — ι) Gegen Alkali- und Erdalkalihydroxyde: 673. — κ) Indifferente Lösungen: 674. — λ) Gegen verschiedene, wirksame Schwermetallverbindungen: 674. — μ) Gegen Hg-Verbindungen: 675. — ν) Gegen Cu-Verbindungen: 676. — ο) Gegen Ag-Verbindungen: 676. — f) Bestimmung der Zusammensetzung: 677.

Antimon und Sauerstoff.

A. **Antimonsuboxyd?**
a) Sb_2O?: 677.
b) Sb_2O_2: 677.

[illegible]ontrioxyd. Sb_2O_3.
[illegible]chichte: 678. — b) Bildung und [illegible]g. α) Aus metallischem Sb: Durch Redukt. höherer Oxyde mit SO_2: 678. — γ) Aus Antimonsulfid: 678. — δ) Aus Salzen des Sb_2O_3: 678. — ε) Prüfung: 679. — c) Physikalische Eigenschaften. α) Des rhombischen: 679. — β) Des regulären: 680. — γ) Gemeinsame Eigenschaften von α) und β): 680. — d) Chemisches Verhalten. α) Gegen H, O und H_2O_2: 680. — β) Gegen HNO_3: 680. — γ) Gegen S und S-Verbindungen: 680. — δ) Gegen Cl und Cl-Verbindungen: 681. — ε) Gegen B-, P- und Si-Verbindungen: 681. — ζ) Gegen C und C-Verbindungen: 681. — η) Gegen Metalle und Metallverbindungen: 681. — e) Verbindungen des Sb_2O_3. α) Hydrate. 1. H_3SbO_3. Orthoantimonige Säure: 682. — 2. $H_4Sb_2O_7$. Pyroantimonige Säure: 682. — 3. $HSbO_2$. Metaantimonige Säure: 682. — β) Salzartige Verbindungen des Sb_2O_3. I. Mit Säuren. A. Allgemeines: 682. — B. Verhalten der Salze des Sb_2O_3 mit Metalloiden in meist chlorwasserstoffsaurer Lösung. 1. Gegen Metalloide und deren Verbindungen: 683. — 2. Gegen Metalle: 683. — 3. Gegen Hydroxyde und Karbonate: 683. — 4. Gegen andere Salze: 684. — 5. Gegen organische Verbindungen: 684. — II. Mit Basen. 1. Allgemeines: 684. — 2. Verhalten in neutraler und alkal. Lösung: 685.

C. **Antimontetroxyd.** Sb_2O_4.
a) Allgemeines: 686. — b) Bildung: 686. — c) Darstellung: 686. — d) Physikalische Eigenschaften: 686. — e) Chemisches Verhalten: 687. — f) $H_2Sb_2O_5$. Antimontetroxydhydrat: 687.

D. **Antimonpentoxyd.** Sb_2O_5.
a) Geschichtliches: 688.
b) Bildung und Darstellung: 688.
c) Physikalische Eigenschaften: 689.
d) Chemisches Verhalten.
α) Beim Glühen und gegen Metalloidverbindungen: 689.
β) Gegen Metallverbindungen: 689.
e) Hydrate des Sb_2O_5.
I. In Wasser kaum lösl. Hydrate.
α) Mit 1 bis 4 Mol. H_2O: 690.
β) Mit 4.5 Mol. H_2O: 692.
γ) Mit 5 Mol. H_2O: 692.
δ) Mit 6 Mol. H_2O: 692.
II. Wasserlösliche Modifikationen der Antimonsäure.
α) Sog. Triantimonsäure: 692.
β) Sog. Tetraantimonsäure: 692.
γ) Wasserlösliche Antimonsäure von Senderens: 693.
f) Verbindungen der Antimonsäure.
α) Mit Säuren: 694.
β) Mit Basen.
1. Charakter und Zus. der Antimonate: 694.
2. Bildungsweisen: 695.
3. Physikalische Eigenschaften: 695.
4. Chemisches Verhalten.

I. Der festen Antimonate: 695.
II. In wässriger Lösung: 695.
γ) Sog. Tetraantimonate: 696.
δ) Frémy's Metaantimonate: 696.

Antimon und Stickstoff.
A. Antimonnitrid?: 696.
B. Antimontrioxyd-Ammoniak: 696.
C. Ammoniumhypoantimonat: 696.
D. Ammoniumantimonat.
a) $(NH_4)_4Sb_2O_7$. (Pyroantimonat): 697.
b) NH_4SbO_3 mit 2, 2.5 und 3 Mol. H_2O. (Metaantimonat): 697.
E. Sog. Ammoniumtetraantimonat. $(NH_4)_2O$, $2Sb_2O_5$: 698.
F. Antimonnitrat.
a) $Sb(NO_3)_3$: 698.
b) $2Sb_2O_3,N_2O_5$: 698.
G. Antimonpentoxyd mit Stickstoffpentoxyd. $2Sb_2O_5,N_2O_5$: 698.

Antimon und Schwefel.
I. Antimonsulfide.
A. Angebliches Subsulfid: 698.
B. Antimontrisulfid. Sb_2S_3.
I. Kristallinisches.
a) Geschichtliches: 699.
b) Vorkommen: 699.
c) Bildung: 699.
d) Gewinnung bzw. Darstellung: 700.
e) Physikalische Eigenschaften.
α) Des natürlichen: 701.
β) Des künstlichen: 701.
II. Amorphes.
a) Bildung und Darstellung (auch des „Antimonzinnobers"): 702.
b) Physikalische Eigenschaften: 704, 1127.
c) Thermochemisches: 705.
d) Chemisches Verhalten.
α) Verhalten des Antimonzinnobers: 706.
β) Verhalten der verschiedenen Modifikationen.
1. Beim Erhitzen: 706.
2. Gegen H: 706.
3. Gegen O_2 und O_3: 706.
4. Gegen Wasser: 707.
5. Gegen Wasserstoffperoxyd: 707.
6. Gegen N-Verbindungen: 707.
7. Gegen S-Verbindungen: 707.
8. Gegen Fluor: 708.
9. Gegen Cl und Cl-Verbindungen: 708.
10. Gegen Br, HBr und J: 710.
11. Gegen PH_3, C, CO und organische Säuren: 710.
12. Gegen Metalle: 710.
13. Gegen Alkali (und Erdalkali-)hydroxyde bzw. Karbonate: 710.
14. Gegen andere Metallverbindungen: 711, 1127.
γ) Kermes: 711, 1127.
III. Kolloidale Lösung.
a) Darstellung: 712.
b) Eigenschaften: 713.
IV. Verbindungen des Sb_2S_3.
a) Mit H_2O: 714.
b) Mit H_2S: 714.
c) Mit Metallsulfiden. Sulfantimonite.
α) Allgemeines: 714.
β) Darstellung: 715.
γ) Eigenschaften: 715.
C. Antimontetrasulfid. Sb_2S_4: 716.
D. Antimonpentasulfid. Sb_2S_5.
a) Geschichtliches: 717.
b) Bildung und Darstellung: 717.
c) Physikalische Eigenschaften: 718.
d) Chemisches Verhalten.
α) Gegen Wasserstoff: 719.
β) Beim Erhitzen und an der Luft: 719.
γ) Gegen Wasserstoffperoxyd: 719.
δ) Gegen NH_3 und HNO_3: 719.
ε) Gegen Cl und Cl-Verbindungen: 719.
ζ) Gegen CS_2 und a. Lösungsmittel für S: 719.
η) Gegen Hydroxyde und Karbonate: 720.
ϑ) Gegen andere Metallverbindungen: 720.
e) Verbindungen mit Metallsulfiden; Sulfantimonate.
α) Bildung und Darstellung: 720.
β) Eigenschaften: 721.
II. Antimon, Schwefel und Sauerstoff.
A. Antimonoxysulfide.
a) Sb_4OS_5: 721.
b) $Sb_4O_2S_4$: 722.
c) SbO_2S: 722.
d) Sb_2O_4S oder Sb_2O_3S: 722.
e) Verschiedene andere Oxysulfide: 722.
f) Verbindungen mit Basen: 723.
g) Antimonylsulfantimonat. $(SbO)_3SbS_4$: 723.
B. Antimonsulfit: 724.
C. Antimonsulfate.
a) Basische.
α) $7Sb_2O_3,SO_3$: 724.
β) $7Sb_2O_3,2SO_3,3H_2O$: 724.
γ) $2Sb_2O_3,SO_3,nH_2O$: 724.
δ) $(SbO)_2SO_4$. (Antimonylsulfat): 725.
ε) $3Sb_2O_3,5SO_3,2H_2O$: 725.
ζ) $Sb_2O_3,2SO_3,H_2O$: 725.
b) Neutrales. $Sb_2(SO_4)_3$ (Antimonsulfat): 726.
c) Saure.
α) $Sb_2O_3,4SO_3$: 727.
β) $Sb_2O_3,8SO_3$: 727.
III. Antimon, Schwefel und Stickstoff.
A. Ammoniumsulfantimonite.

a) $(NH_4)_3SbS_3$. (Ammoniumorthosulfantimonit): 727.
b) $NH_4SbS_2,2H_2O$. (Ammoniummetasulfantimonit): 727.
c) $(NH_4)_2Sb_4S_7$: 728.
B. Ammoniumsulfantimonat. $(NH_4)_3SbS_4$.
α) Wasserfrei: 728.
β) Mit 4 Mol. H_2O: 729.
C. $(NH_4)_2SO_4.Sb_2(SO_4)_3$: 729.

Antimon und Selen.
I. Antimonselenide.
A. Allgemeines: 729.
B. SbSe: 729.
C. Sb_4Se_5: 729.
D. Sb_3Se_4: 729.
E. Sb_2Se_3. Antimontriselenid: 730.
F. Sb_2Se_5. Antimonpentaselenid: 730.
G. Sb_2Se_7: 730.
II. Antimon, Selen und Sauerstoff.
A. Antimonoxyselenid: 730.
B. Antimonselenite.
a) $Sb_2O_3,2SeO_2,0.5H_2O$: 730.
b) $Sb_2O_3,4SeO_2$: 730.
C. Antimonselenat: 730.
III. Antimon, Selen und Schwefel.
A. Sb_2S_2Se: 730.
B. $Sb_2S_3Se_3$: 730.

Antimon und Fluor.
I. Antimonfluoride und Oxyfluoride.
A. $SbFl_3$. Antimontrifluorid.
a) Bildung: 731.
b) Eigenschaften: 731.
c) Doppelverbindungen.
α) Mit Fluoriden: 732.
β) Mit Alkalichloriden oder -sulfaten: 732.
γ) Mit Alkalioxalaten: 733.
B. $SbFl_3,4HFl$ (?): 733.
C. $SbFl_4$ (?): 733.
D. $SbFl_5$. Antimonpentafluorid.
a) Wasserfrei: 733, 1127.
b) Mit 2 Mol. H_2O: 734.
E. $SbFl_5,5SbFl_3$: 734.
F. $SbFl_5,2SbFl_3$: 734.
G. Weitere Doppelfluoride(?): 734.
H. Antimonoxyfluoride: 735.
II. Antimon, Fluor und Stickstoff.
A'. $SbFl_3,2NH_3$: 1129.
A. Ammoniumfluorid-Antimontrifluoride.
a) $2NH_4Fl,SbFl_3$: 735.
b) $NH_4Fl,4SbFl_3$: 735.
B'. $Sb_2Fl_5(NH_3)_2$: 1129.
B. Ammoniumfluorid-Antimonpentafluoride.
a) $NH_4Fl,SbFl_5$: 735.
b) $2NH_4Fl,SbFl_5,0.5H_2O$: 735.
III. Antimon, Fluor und Schwefel.
A'. $SbFl_5S$: 1130.
A. Ammoniumsulfat-Antimontrifluoride.
a) $(NH_4)_2SO_4,2SbFl_3$: 736.
b) $1.5(NH_4)_2SO_4,2SbFl_3$: 736.
c) $(NH_4)_2SO_4,SbFl_3$: 736.

Antimon und Chlor.
I. Antimonchloride und Antimonchlorwasserstoffsäuren.
A. $SbCl_3$. Antimontrichlorid.
a) Geschichtliches: 736.
b) Bildung: 736.
c) Darstellung: 737.
d) Reinigung bzw. Reindarstellung: 737.
e) Bildungswärme: 737.
f) Physikalische Eigenschaften: 737.
g) Chemisches Verhalten.
α) Gegen H und O: 739.
β) Gegen H_2O bei Ggw. und Abwesenheit von HCl: 739.
γ) Gegen Stickstoffverbindungen: 741.
δ) Gegen Schwefel und Schwefelverbindungen: 741.
ε) Gegen Halogene und deren Verbindungen: 742.
ζ) Gegen Verbindungen des P und C: 742.
η) Gegen Metallverbindungen und Metalle: 742.
h) Verbindungen.
α) Mit Chlorwasserstoffsäure: $2SbCl_3,HCl,2H_2O$: 742.
β) Mit Metallchloriden: 743.
γ) Mit organischen Verbindungen: 743.
B. $SbCl_4$. Antimontetrachlorid: 743.
C. $SbCl_5$. Antimonpentachlorid: 743.
a) Bildung und Darstellung: 744.
b) Physikalische Eigenschaften: 744.
c) Chemisches Verhalten.
α) Des ungelösten: 744.
β) In chlorwasserstoffsaurer Lösung: 746.
d) Hydrate.
α) $SbCl_5,H_2O$: 746.
β) $SbCl_5,4H_2O$: 747.
e) Chlorantimonsäuren: 747.
α) H_3SbCl_8. (Orthochlorantimonsäure): 748.
β) H_2SbCl_7. (Pyrochlorantimonsäure): 748.
γ) $HSbCl_6,4.5H_2O$. (Metachlorantimonsäure): 748.
δ) Chlorantimonate: 749.
D. $SbCl_5,5HCl,10H_2O$ (?): 750.
II. Antimonoxychloride.
A. Des dreiwertigen Antimons.
a) $SbCl_3,SbOCl$ oder $SbCl_3,2SbOCl$: 750.
b) SbOCl oder $Sb_4O_4Cl_4$: 751.
c) $Sb_4O_5Cl_2$. Algarotpulver: 751.
d) $Sb_8O_{11}Cl_2$? 753.
B. Des fünfwertigen Antimons.
a) Sb_3OCl_{13} und b) $Sb_3O_4Cl_7$: 753.
III. Antimon, Chlor und Stickstoff.
A. Antimontrichlorid-Ammoniak.
a) $SbCl_3,NH_3$: 754.

b) $SbCl_5,2NH_3$: 754.
c) $SbCl_5,3NH_3$: 754.
B. Ammoniumchlorid-Antimontrichloride.
a) $NH_4Cl,SbCl_3$: 754.
b) $2NH_4Cl,SbCl_3$: 754.
C. Doppelverbindungen, welche $SbCl_4$ enthalten.
a) $2NH_4Cl,SbCl_4$: 754.
b) $3NH_4Cl,SbCl_3$; $NH_4Cl,SbCl_4$: 754.
D. Antimonpentachlorid-Ammoniak.
a) $SbCl_5,3NH_3$: 754.
b) $SbCl_5,4NH_3$: 755.
c) $SbCl_5,6NH_3$: 755.
E. Ammoniumchlorid-Antimonpentachlorid und ähnl. Verbindungen.
a) $NH_4Cl,SbCl_5$.
α) Wasserfrei: 755.
β) Mit 1 Mol. H_2O (Ammoniummetachlorantimonat): 755.
b) $3NH_4Cl,SbCl_5$: 755.
c) $4NH_4Cl,SbCl_5$: 755.
d) $HSbCl_6,2NH_3$: 755.
F. Antimontrichlorid und Stickstoffdioxyd: 756.
G. Antimonpentachlorid und Oxyde oder Oxychloride des Stickstoffs.
a) $2SbCl_5,NO$: 756.
b) $3SbCl_5,2NO_2$: 756.
c) $SbCl_5,NOCl$: 756.
d) $2SbCl_5,5NOCl$: 756.
IV. Antimon, Chlor und Schwefel.
A. $SbCl_5,SCl_4$: 757.
B. Sulfochloride des dreiwertigen Sb.
a) $SbSCl,7SbCl_3$: 757.
b) $SbSCl$ oder $Sb_4S_4Cl_4$: 757.
c) $Sb_4S_5Cl_2$: 758.
d) $Sb_8S_{11}Cl_2$: 758.
C. Sulfochlorid des fünfwertigen Sb. $SbSCl_3$: 758.
D. $SbCl_5,N_4S_4$: 1130.
V. Antimon, Chlor und Selen.
A. $SbCl_5,SeCl_4$: 758.
B. $SbCl_5,SeOCl_2$: 758.
VI. Antimon, Chlor und Fluor.
A. $SbFl_2Cl_3$: 759.
B. $NH_4Cl,SbFl_3$: 759.

Antimon und Brom.
A. Antimontribromid. $SbBr_3$: 759.
B. Antimonpentabromid. $SbBr_5$: 760.
C. Bromantimonsäuren.
a) Allgemeines: 760.
b) $HSbBr_6,3H_2O$. (**Metabromantimonsäure**): 760.
c) Metabromantimonate: 761.
D. Antimonoxybromide.
a) $SbOBr$ oder $Sb_4O_4Br_4$: 761.
b) $Sb_4O_5Br_2$: 761.
E. Ammoniumbromid mit Antimontribromid.
a) $7NH_4Br,3SbBr_3$: 761.
b) $3NH_4Br,2SbBr_3$: 761.
F. Ammoniummetabromantimonat. NH_4SbBr_6,H_2O oder $NH_4Br,SbBr_5,H_2O$: 761.
G. $SbFl_3Br$: 1130.

Antimon und Jod.
I. Antimonjodide.
A. SbJ_3. Antimontrijodid.
a) Bildung und Darstellung: 762.
b) Physikalische Eigenschaften.
α) Trigonales: 762.
β) Rhombisches: 763.
γ) Monoklines: 764.
c) Chemisches Verhalten: 764.
B. SbJ_5. Antimonpentajodid (?): 765.
II. Antimonoxyjodide.
A. $SbOJ$ oder $Sb_4O_4J_4$: 765.
B. $Sb_4O_5J_2$: 765.
C. Einwirkungsprodukt von Wasser auf SbJ_3: 766.
III. Antimon, Jod und Stickstoff.
Ammoniumjodid-Antimontrijodide.
a) $3NH_4J,4SbJ_3,9H_2O$: 766.
b) $NH_4J,SbJ_3,2H_2O$: 766.
c) $3NH_4J,2SbJ_3,3H_2O$: 767.
d) $4NH_4J,SbJ_3,3H_2O$: 767.
IV. Antimon, Jod und Schwefel.
A. $SbSJ$ oder $Sb_4S_4J_4$. (Antimonsulfojodid): 767.
B. Sulfojodide fraglicher Zusammensetzung: 767.
V. Antimon, Jod und Fluor.
A. $SbFl_5J$: 1130.
B. $(SbFl_5)_2J$: 1130.

Antimon und Phosphor.
A. Antimonphosphid. SbP: 768.
B. Antimonylphosphit, Saures. $SbO.H_2PO_3$: 768.
C. Antimonphosphate: 768.
D. Antimonpyrophosphat: 768.
E. Antimonsulfophosphat. $SbPS_4$: 769.
F. Antimonpentachlorid-Phosphorpentachlorid. $SbCl_5,PCl_5$: 769.
G. Antimonpentachlorid-Phosphoroxychlorid. $SbCl_5,POCl_3$: 769.

Antimon und Kohlenstoff.
I. Antimonoxalsäuren und deren NH_4-Salze.
A. Antimonoxalsäuren.
a) $Sb_2O_3,2C_2O_3,1(1.5?)H_2O$: 769.
b) $2S_2O_3,5C_2O_3,7H_2O$(?): 770.
c) Alkaliantimonoxalate: 770.
B. Ammoniumantimonoxalate.
a) $(NH_4)_2O,Sb_2O_3,4C_2O_3$.
α) Mit 10 Mol. H_2O: 771.
β) Mit 12 Mol. H_2O: 771.
b) $3(NH_4)_2O,2Sb_2O_3,9C_2O_3,16H_2O$: 771.
c) $5(NH_4)_2O,2Sb_2O_3,11C_2O_3,2H_2O$: 771.
d) $2(NH_4)_2O,Sb_2O_3,6C_2O_3,6H_2O$: 772.
e) $3(NH_4)_2O,Sb_2O_3,6C_2O_3$.

α) Mit 3 Mol. H_2O: 772.
β) Mit 4 Mol. H_2O: 772.
f) $4(NH_4)_2O,Sb_2O_3,8C_2O_3$.
α) Mit 11 Mol. H_2O: 772.
β) Mit 16 Mol. H_2O: 772.

II. Antimonweinsäuren und deren NH_4-Salze.
A. $H_4(SbO)_2C_4O_6,H_2O$. Neutrales Antimontartrat; Tartrodiantimonige Säure: 773.
B. $(SbO)H_3C_4O_6$. Tartromonoantimonige Säure: 773.
C. $(SbO)H_3C_4O_6,H_6C_4O_6,2.5H_2O$: 774.
D. $2(SbO)H_3C_4O_6,3H_6C_4O_6,5H_2O$: 774.
E. Antimonweinsäuren von Clarke und Evans.
I. $(OH)_2Sb(H_4C_4O_6.H)$: 775.
II. $(OH)Sb(H_4C_4O_6.H)_2$: 775.
III. $Sb(H_4C_4O_6.H)_3,4H_2O$: 775, 1131.
IV. $Sb_2(H_4C_4O_6)O_2,2H_2O(?)$: 775.
V. $O:Sb_2(H_4C_4O_6)_2,6H_2O$: 775.
VI. $Sb_2(H_4C_4O_6)_3,6H_2O$: 776.
VII. Andere, nicht rein isolierte Verbindungen.
1. $Sb_4O_5(H_4C_4O_6),12H_2O$: 776.
2. Verschiedenes: 776.
F. $Sb_2(H_4C_4O_6)(SO_4)_2,7H_2O(?)$: 776.
G. Ammoniumantimonyltartrat. $(NH_4)(SbO)H_4C_4O_6,0.5H_2O$: 776.

III. Antimonpentarhodanid. $Sb(CNS)_5(?)$: 777.

IV. Verbindungen der Antimonhalogenide mit organischen Verbindungen.
A. Antimontrifluoridverbindungen. Antimontrifluorid-Ammoniumoxalate: 777.
B. Antimonpentafluoridverbindungen.
a) Mit Pyridinchlorhydrat.
α) $SbFl_5,C_5H_5N.HCl$: 777.
β) $2SbFl_5,5(C_5H_5N.HCl)$: 777.
b) Mit Picolinchlorhydrat. $SbFl_5,C_5H_4(CH_3)N.HCl$: 777.
c) Mit Chinolinchlorhydrat. $SbFl_5,C_9H_7N.HCl$: 778.
d) Mit den Chlorhydraten anderer organischer Basen: 778.
C. Antimontrichloridverbindungen.
a) Mit Chinolin. $SbCl_3,C_9H_7N$: 778.
b) Mit Chinolinchlorhydrat. $SbCl_3,C_9H_7N.HCl$: 778.
c) Mit Anilin $SbCl_3,3C_6H_5NH_2$: 778.
c') $SbCl_3,5C_6H_5NH_2$: 1131.
d) Mit Anilinchlorhydrat. $SbCl_3,3(C_6H_5NH_2,HCl),3H_2O$: 778.
D. Verbindungen, welche u. a. vierwertiges Sb enthalten.
a) $4(H_2SbCl_6,2C_5H_5N),(H_2SbCl_6,3C_5H_5N)$: 778.
b) $2(H_2SbCl_6,2C_5H_5N),(HSbCl_6,C_5H_5N)$: 779.
E. Verbindungen des Antimonpentachlorids.
a') $SbCl_5,3HCN$: 1131.
a) Mit Pyridin bzw. Pyridinchlorhydrat.
α) $SbCl_5,C_5H_5N,HCl$ oder $HSbCl_6,C_5H_5N$: 779.
β) $2SbCl_5,3(C_5H_5N.HCl)$: 779.
γ) $HSbCl_6,2C_5H_5N$: 779.
b) Mit Chinolin bzw. Chinolinchlorhydrat.
α) $SbCl_5,C_9H_7N.HCl$ oder $HSbCl_6,C_9H_7N$: 780.
β) $2SbCl_5,3(C_9H_7N,HCl)$: 780.
γ) $HSbCl_6,2C_9H_7N$: 780.
δ) $SbCl_5,2(C_9H_7N.HCl),H_2O$ oder $H_2SbCl_7,2C_9H_7N,H_2O$. (Chinolinpyrochlorantimonat): 780.
c) Mit Dimethylanilin. $2SbCl_5,3[C_6H_5.N(CH_3)_2.HCl]$: 780.
c') Mit Anilin. $SbCl_5,5C_6H_5NH_2$: 1131.
d) Mit sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen: 780.
F. Verbindung des Antimontribromids. $SbBr_3,C_5H_5N,3HBr$: 781.
G. Verbindungen des Antimonpentabromids.
a) Mit Pyridin. $SbBr_5,2[C_5H_5N.HBr]$: 781.
b) Mit Chinolin. $SbBr_5,2[C_9H_7N,HBr]$: 781.
c) Mit Dimethylanilin. $SbBr_5,2[C_6H_5N(CH_3)_2,HBr]$: 781.
H. Verbindung des Antimontrijodids. $SbJ_3,3C_6H_5.NH_2$: 781.

Antimon und Kalium.

I. Antimonkalium: 782.

II. Antimon, Kalium und Sauerstoff.
A. Kaliumantimonite.
a) KSb_3O_5: 782.
b) $K_2Sb_{16}O_{25},7H_2O$: 782.
c) Nicht näher untersuchte Antimonite: 782.
B. Kaliumhypoantimonat: 783.
C. Kaliumantimonate.
a) $KH_2SbO_4,2.5H_2O$. (Kaliumorthoantimonat?): 783.
b) Kaliumpyroantimonate.
α) $K_4Sb_2O_7$? (Tetrakaliumpyroantimonat?): 783.
β) $K_2H_2Sb_2O_7,4H_2O$. Dikaliumpyroantimonat: 783.
c) $KSbO_3,nH_2O$. (Kaliummetaantimonat): 784.
d) $K_2H_3Sb_3O_{10},nH_2O$: 786.
e) Sog. Kaliumtriantimonate.
α) $K_2O,2Sb_2O_5(?)$: 787.
β) $2K_2O,3Sb_2O_5,10H_2O$: 787.
f) Sog. Kaliumtetraantimonat. $K_2O,2Sb_2O_5,9H_2O$: 788

III. Antimon, Kalium und Schwefel.
A. Kaliumsulfantimonite.
a) K_3SbS_3. (Kaliumorthosulfantimonit): 788.
b) $K_4Sb_2S_7$. (Kaliumpyrosulfantimonit): 788.
c) $KSbS_2$. (Kaliummetasulfantimonit): 788.
d) $K_2Sb_4S_7,3H_2O$: 788.
e) $KHSb_4S_7$: 789.
f) Spießglanzleber: 789.

B. Kaliumsulfoxyantimonit: 789.
C. Kaliumsulfantimonat. K_3SbS_4, $4{,}5H_2O$: 789.
D. Kaliumsulfoxyantimonat. $K_2HSbO_2S_2$: 789.
E. Kaliumsulfat-Antimonsulfat.
a) $K_2SO_4,Sb_2(SO_4)_3$: 790.
b) $7K_2O,Sb_2O_3,11SO_3 3H_2O$: 791.

IV. Antimon, Kalium und Selen.
A. Kaliumselenoantimonite.
a) K_3SbSe_3. Kaliumorthoselenoantimonit: 791.
b) $K_2Sb_4Se_7,3H_2O$: 791.
B. Kaliumsulfoselenoantimonit. $K_{10}Sb_4S_5Se_6,4H_2O$: 791.

V. Antimon, Kalium und Halogene.
A. Kaliumfluorid-Antimontrifluoride.
a) $KFl,4SbFl_3$: 792.
b) $KFl,SbFl_3$: 792.
c) $2KFl,SbFl_3$: 792.
B. Kaliumfluorid-Antimonpentafluoride.
a) $KFl,SbFl_5$: 792.
b) $2KFl,SbFl_5,2H_2O$: 792.
C. Kaliumsulfat-Antimontrifluoride.
a) $K_2SO_4,2SbFl_3$: 793.
b) $K_2SO_4,SbFl_3$: 793.
D. Kaliumchlorid-Antimonchloride.
a) $2KCl,SbCl_3$.
α) Hexagonal: 793.
β) Monoklin: 793.
γ) Mit 2 Mol. H_2O: 794.
b) $23KCl,10SbCl_3,27H_2O$: 794.
c) $3KCl,SbCl_3$: 794.
E. Kaliumchlorid-Antimontrichlorid-Antimonoxychlorid. $2KCl,SbCl_3,SbOCl$: 794.
F. Kaliumchlorid-Antimontetrachloride.
a) $2KCl,SbCl_4$: 795.
b) $3KCl,2SbCl_4$(?): 795.
G. Kaliummetachlorantimonat. $KSbCl_6,H_2O$: 795.
H. Kaliumchlorid-Antimontrifluorid. $KCl,SbFl_3$: 795.
J. Kaliumbromid-Antimontribromid. $23KBr,10SbBr_3,27H_2O$: 795.
K. Kaliummetabromantimonat. $KSbBr_6,H_2O$: 795.
L. Kaliumantimonchlorobromide.
a) $K_3SbCl_3Br_3,1.5H_2O$: 796.
b) $KBr,SbCl_3,H_2O$: 796.
c) $3KBr,2SbCl_3,2H_2O$: 796.
M. Kaliumjodid-Antimontrijodide.
a) $KJ,SbJ_3,(^1/_6H_2O)$: 796.
b) $3KJ,2SbJ_3,3H_2O$: 797.
N. $2KJ,K_2O,8Sb_2O_3$: 797.

VI. Antimon, Kalium und Kohlenstoff.
A. Kaliumantimonoxalate.
a) $K_2O,Sb_2O_3,4C_2O_3$.
α) Mit 1 Mol H_2O: 797.
β) Mit 2 Mol. H_2O: 798.
b) $5K_2O,2Sb_2O_3,11C_2O_3$ mit 7 oder 28 Mol. H_2O: 798.
c) $2K_2O,Sb_2O_3,6C_2O_3,4H_2O$: 798.
d) $3K_2O,Sb_2O_3,6C_2O_3$.
α) Mit 6 Mol. H_2O: 798.
β) Mit 7 Mol. H_2O: 799.
γ) Mit 8 Mol. H_2O: 799.
δ) Mit 12 Mol. H_2O: 800.
ε) Lassaigne's Salz: 800.
e) $2K_2O,Sb_2O_3,7C_2O_3,4H_2O$: 800.
f) $5K_2O,Sb_2O_3,10C_2O_3$.
α) Mit 7 Mol. H_2O: 800.
β) Mit 12 Mol. H_2O: 800.
B. Kaliumantimonyltartrate.
a) Sog. neutrales. $K(SbO)H_4C_4O_6$, $0{,}5H_2O$. Brechweinstein: 801, 1131.
b) $K(SbO)H_4C_4O_6,H_6C_4O_6,5H_2O$. Saurer Brechweinstein: 804.
c) $K(SbO)H_4C_4O_6,3KH_5C_4O_6$: 804.
C. Ammoniumnitrat mit Kaliumantimonyltartrat. NH_4NO_3, $2K(SbO)H_4C_4O_6$: 804.
D. Sb_2O_4 mit $K(SbO)H_4C_4O_6$: 804.
E. Sb_2O_5 mit $K(SbO)H_4C_4O_6$: 804.
F. Antimontrifluorid-Kaliumoxalate: 804.

Antimon und Rubidium.
A. Rubidiumchlorid-Antimontrichloride.
a) $RbCl,2SbCl_3,H_2O$: 805.
b) $RbCl,SbCl_3$: 805.
c) $3RbCl,2SbCl_3$: 805.
d) $7RbCl,3SbCl_3$ oder $23RbCl,10SbCl_3$: 806.
e) $2RbCl,SbCl_3,SbOCl$: 806.
B. Rubidiumchlorid-Antimontetrachloride.
a) $2RbCl,SbCl_4$: 806.
b) $2RbCl,SbCl_4,2(3RbCl,SbCl_3)$: 807.
C. Rubidiumchlormetaantimonat. $RbSbCl_6$: 807.
D. Rubidiumbromid-Antimontribromide.
a) $7RbBr,3SbBr_3$ oder $23RbBr,10SbBr_3$: 807.
b) $3RbBr,2SbBr_3$: 807.
E. Rubidiumbromid-Antimontetrabromid. $2RbBr,SbBr_4$: 807.
F. Rubidiumjodid-Antimontrijodid. $3RbJ,2SbJ_3$: 808.
G. Rubidiumantimonyltartrat. $Rb(SbO)H_4C_4O_6$: 808.

Antimon und Cäsium.
I. Antimon, Cäsium und Fluor.
A. Cäsiumfluorid-Antimonfluoride.
a) $CsFl,3SbFl_3$: 808.
b) $CsFl,2SbFl_3$: 809.
c) $4CsFl,7SbFl_3$: 809.

d) $CsFl,SbFl_3$: 809.
e) $2CsFl,SbFl_3$: 809.
f) $CsFl,SbFl_4OH$: 809.

II. Antimon, Cäsium und Chlor.
A. Cäsiumchlorid-Antimontrichlorid. $3CsCl,2SbCl_3$: 809.
B. Cäsiumchlorid-Antimontetrachlorid. $2CsCl,SbCl_4$: 810.
C. Cäsiumchlorid-Antimonpentachlorid. $CsCl,SbCl_5$: 810.

III. Antimon, Cäsium und Brom.
A. Cäsiumbromid-Antimontribromid: 810.
B. Cäsiumbromid-Antimontetrabromid. $2CsBr,SbBr_4$: 810.
C. Cäsiumbromid-Antimonpentabromid. $3CsBr,2SbBr_5,2H_2O$: 810.

IV. Antimon, Cäsium und Jod.
Cäsiumjodid-Antimontrijodid. $3CsJ,2SbJ_3$: 811.

Antimon und Lithium.

I. Antimonlithium.
A. Li_3Sb: 811.
B. Li_3Sb,NH_3(?): 812.

II. Antimon, Lithium und Sauerstoff.
A. $LiSbO_3,3H_2O$: 812.
B. Sog. Lithiumtriantimonat: 812.

III. Antimon, Lithium und Schwefel.
A. Lithiumsulfantimonite.
a) $Li_3SbS_3,3H_2O$: 812.
b) $Li_2Sb_4S_7,3H_2O$: 812.
B. Lithiumsulfantimonat. $Li_3SbS_4,9H_2O$: 813.

IV. Antimon, Lithium und Halogene.
A. Lithiumfluorid-Antimontrifluoride.
a) $LiFl,SbFl_3$: 813.
b) $3LiFl,2SbFl_3$: 813.
B. Lithiumchlorid-Antimontrichlorid. $2LiCl,SbCl_3$.
a) Mit 5 Mol. H_2O: 813.
b) Mit 6 Mol. H_2O: 813.
C. Lithiummetachlorantimonat. $LiCl,SbCl_5,4H_2O$: 813.
D. Lithiumchlorid-Antimontrifluorid. $LiCl,SbFl_3$: 814.
E. Lithiummetabromantimonat. $LiBr,SbBr_5,4H_2O$: 814.

V. Lithiumantimonyltartrat: 814.

VI. $LiNO_3,2K(SbO)H_4C_4O_6,H_2O$: 814.

Antimon und Natrium.

I. Antimonnatrium.
A. Darstellung: 814.
B. Verbindungen.
a) Na_3Sb: 815.
b) NaSb: 815.
c) Eutektika: 815.

II. Antimon, Natrium und Sauerstoff.
A. Natriumantimonite.
a) $NaSbO_2,3H_2O$: 815.
b) $NaSb_3O_5$ (auch mit 1 Mol. H_2O): 815.
c) $Na_2Sb_4O_7$: 816.
d) $Na_4Sb_6O_{11},H_2O$: 816.
B. Natriumhypoantimonat?: 816.
C. Natriumantimonate.
a) $Na_2H_2Sb_2O_7$ mit 5 bzw. 6 Mol. H_2O: 816.
b) Sog. Natriumtriantimonat.
α) $2Na_2O,3Sb_2O_5,10H_2O$: 818.
β) $Na_2O,3Sb_2O_5,11H_2O$: 818.
c) Sog. Natriumtetraantimonat.
α) $Na_2O,2Sb_2O_5,9H_2O$: 818.
β) $Na_2O,2Sb_2O_5$; $Na_2O,4Sb_2O_5,20H_2O$: 818.
γ) $Na_2O,4Sb_2O_5$: 819.
d) Andere Natriumantimonate.
α) Flockiges: 819.
β) Amorphes: 819.

III. Antimon, Natrium und Schwefel.
A. Natriumsulfantimonite.
a) $Na_3SbS_3,9H_2O$: 819.
b) $Na_6Sb_4S_9$: 819.
c) $NaSbS_2$: 819.
d) $Na_2Sb_4S_7,2H_2O$: 820.
e) $NaHSb_4S_7,2H_2O$: 820.
f) Andere Sulfantimonite: 820.
B. Natriumsulfantimonat. $Na_3SbS_4,9H_2O$. Schlippe'sches Salz.
a) Bildung und Darstellung: 821.
b) Physikal. Eigenschaften: 821, 1132.
c) Chemisches Verhalten: 822.
C. Natriumthiosulfat-Natriumsulfantimonat. $Na_2S_2O_3,Na_3SbS_4,20H_2O$: 823.
D. Natriumsulfat-Antimonsulfat. $Na_2SO_4,Sb_2(SO_4)_3$: 823.

IV. Antimon, Natrium und Selen.
A. Natriumselenantimonite.
a) $Na_3SbSe_3,9H_2O$: 823.
b) $Na_2Sb_4Se_7$: 824.
B. Natriumselenantimonat. $Na_3SbSe_4,9H_2O$: 824
C. Natriumsulfoselenantimonit. $Na_3SbS_{1.5}Se_{1.5},9H_2O$: 824.
D. Natriumsulfoselenantimonate.
a) $Na_3SbS_{1.5}Se_{2.5},9H_2O$: 824.
b) $Na_3SbS_3Se,9H_2O$: 824.

V. Antimon, Natrium und Halogene.
A. Natriumfluorid-Antimontrifluoride.
a) $NaFl,4SbFl_3$: 825.
b) $NaFl, SbFl_3$: 825.
c) $3NaFl,SbFl_3$: 825.
B. Natriumfluorid-Antimonpentafluorid. $NaFl,SbFl_5$: 825.
C. Natriumfluorid-Antimonoxyfluorid. $NaFl,SbOFl_3,H_2O$: 825.
D. Natriumsulfat-Antimontrifluorid. $Na_2SO_4,SbFl_3$: 825.
E. Natriumchlorid-Antimontrichlorid. $NaCl,SbCl_3$: 826.
F. Natriumchlorid-Antimontrifluorid. $NaCl,SbFl_3$: 826.

G. Natriumjodid-Antimontrijodid. $3NaJ,2SbJ_3,12H_2O$: 826.

VI. Antimon, Natrium und Phosphor (Bor).

A. Sb_2O_4 und Phosphorsalz: 826.

B. Sb_2O_4 und Borax: 826.

VII. Antimon, Natrium und Kohlenstoff.

A. Natriumantimonoxalate.

a) $2Na_2O,Sb_2O_3,4C_2O_3,5H_2O$: 826.

b) $5Na_2O,2Sb_2O_3,11C_2O_3,15H_2O$ und $5Na_2O,Sb_2O_3,8C_2O_3,20H_2O$: 826.

c) $3Na_2O,Sb_2O_3,6C_2O_3,10H_2O$: 827.

B. Antimontrifluorid-Natriumoxalate: 827.

C. Natriumantimonyltartrat. $Na(SbO)H_4C_4O_6,0.5H_2O$. Natronbrechweinstein: 827.

D. $3Na_2H_4C_4O_6,2Sb(OH)_3,3H_2O$: 827.

E. $NaNO_3,2K(SbO)H_4C_4O_6,H_2O$: 827.

F. $NaNO_3,4K(SbO)H_4C_4O_6,2H_2O$: 828.

G. $Na_2SO_4,2K(SbO)H_4C_4O_6$: 828.

H. $NaCl,4K(SbO)H_4C_4O_6$: 828.

Antimon und Baryum.

I. Antimonbaryum: 829.

II. Antimon, Baryum und Sauerstoff.

A. Baryumhypoantimonat: 829.

B. $Ba(SbO_3)_2$ mit 5 bzw. 6 Mol. H_2O: 829.

C. Sog. Baryumtriantimonate.

a) $BaO,Sb_2O_5,2H_2O$: 829.

b) $9BaO,10Sb_2O_5,18H_2O$: 830.

c) $4BaO,5Sb_2O_5$: 830.

d) $BaO,3Sb_2O_5,5H_2O$: 830.

D. Sog. Baryumtetraantimonate.

a) $BaO,2Sb_2O_5,5H_2O$: 830.

b) $BaO,4Sb_2O_5,15H_2O$: 830.

III. Antimon, Baryum und Schwefel.

A. Baryumsulfantimonite.

a) $Ba_3Sb_2S_6,8H_2O$: 830.

b) $Ba_2Sb_2S_5,8H_2O$: 830.

c) $Ba_3Sb_4S_{11},16H_2O$: 831.

d) $Ba_3Sb_4S_9,10H_2O$: 831.

e) $BaSb_2S_4,4.5H_2O$: 831.

B. Baryumsulfantimonat. $Ba_3(SbS_4)_2,6H_2O$: 831.

C. $BaSO_4,Sb_2(SO_4)_3,6H_2O$: 1132.

IV. Antimon, Baryum und Halogene.

A. Baryumchlorid-Antimontrichlorid. $BaCl_2,SbCl_3,2.5H_2O$: 831.

B. Baryumjodid-Antimontrijodid. $BaJ_2,SbJ_3,9H_2O$: 831.

V. Antimon, Baryum und Kohlenstoff.

A. Baryumantimonyltartrat. $Ba(SbO.H_4C_4O_6)_2,2H_2O$: 832.

B. $Sb_2(H_4C_4O_6)_3,4BaH_4C_4O_6,8H_2O(?)$: 832.

C. $Sb_2(H_4C_4O_6)_2O,3BaH_4C_4O_6,11H_2O(?)$: 832.

D. $KNO_3,Ba(SbO.H_4C_4O_6)_2$: 832.

E. $NaNO_3,Ba(SbO.H_4C_4O_6)_2,H_2O$: 833.

F. $NaCl,Ba(SbO.H_4C_4O_6)_2,5H_2O$: 833.

G. $Ba(NO_3)_2,4K(SbO)H_4C_4O_6$: 833.

Antimon und Strontium.

A. Antimonstrontium: 833.

B. Strontiummetaantimonat. $Sr(SbO_3)_2,6H_2O$: 833.

C. Strontiumsulfantimonite.

a) $Sr_3Sb_2S_6,10H_2O$: 833.

b) $Sr_2Sb_2S_5,15H_2O$: 834.

D. Strontiumsulfantimonat. $Sr_3Sb_2S_7,11H_2O$: 834.

D'. $SrSO_4,Sb_2(SO_4)_3,6H_2O$: 1132.

E. $SrCl_2,SbCl_3,2.5H_2O$: 834.

F. Strontiumantimonyltartrat. $Sr(SbO.H_4C_4O_6)_2$: 834.

G. Strontiumtartrat mit Strontiumantimonyltartrat: 834.

H. Strontiumnitrat mit Strontiumantimonyltartrat. $Sr(NO_3)_2,Sr(SbO.H_4C_4O_6)_2$ mit 11 oder 12 Mol. H_2O: 834.

J. $Sr(NO_3)_2$ mit $K(SbO)H_4C_4O_6$: 835.

K. $NaNO_3,Sr(SbO.H_4C_4O_6)_2,H_2O$: 835.

L. $NaCl,Sr(SbO.H_4C_4O_6)_2,9H_2O$: 835.

Antimon und Calcium.

I. Antimoncalcium: 835.

II. Antimon, Calcium und Sauerstoff.

A. Calciumhypoantimonat: 835.

B. Calciumantimonate.

a) $Ca(SbO_3)_2,6H_2O$ oder $CaH_4(SbO_4)_2,4H_2O$: 835.

b) $Ca(SbO_3)_2,5H_2O$: 835.

C. Natürlich vorkommende Calciumantimonate: 836.

III. Antimon, Calcium und Schwefel.

A. Calciumsulfantimonite.

a) $Ca_3Sb_2S_6,15H_2O$: 836.

b) $Ca(OH)SbS_2$: 836.

B. Calciumsulfantimonat: 836.

C. $CaSO_4,Sb_2(SO_4)_3,6H_2O$: 1133.

IV. Antimon, Calcium und Halogene.

A. Calciumchlorid-Antimontrichlorid. $CaCl_2,SbCl_3,8H_2O$: 837.

B. Calciummetachlorantimonat. $Ca(SbCl_6)_2,9H_2O$: 837.

C. Calciumbromid-Antimontribromid. $CaBr_2,SbBr_3,8H_2O$: 837.

V. Calciumantimonyltartrate.

A. $Ca(SbO.H_4C_4O_6)_2$: 837.

B. Calciumnitrat mit Calciumantimonyltartrat. $Ca(NO_3)_2,4[Ca(SbO.H_4C_4O_6)_2,6H_2O]$: 837.

C. $KNO_3,Ca(SbO.H_4C_4O_6)_2,H_2O$: 837.

VI. Natriumcalciumantimonat: 838.

Antimon und Magnesium.

I. Antimonmagnesium.

A. Allgemeines: 838.

B. Mg_3Sb_2: 838.

II. Magnesiummetaantimonat. $Mg(SbO_3)_2$ mit 10 oder 12 Mol. H_2O: 838.

III. Magnesiumsulfantimonat: 839.

IV. Antimon, Magnesium und Halogene.

A. Magnesiumchlorid-Antimontrichloride.

a) $MgCl_2,2SbCl_3,10H_2O$: 839.

b) $MgCl_2,SbCl_3,5H_2O$: 839.

B. Magnesiumpyrochlorantimo- ... $SbCl_7,9H_2O$: 840.

... mbromid-Antimon-

tribromid. $MgBr_2,SbBr_3,8H_2O$: 840.
V. $Mg(NO_3)_2,4K(SbO)H_4C_4O_6,H_2O$: 840.

Antimon und Beryllium.
I. Berylliumantimonat. $Be(SbO_3)_2,6H_2O$: 840.
II. Antimon, Beryllium und Halogene.
A. Berylliumchlorid-Antimontrichlorid. $BeCl_2,SbCl_3$.
a) Mit 3 Mol. H_2O: 841.
b) Mit 4 Mol. H_2O: 841.
B. Berylliummetachlorantimonat. $Be(SbCl_6)_2,10H_2O$: 841.
C. Berylliumbromid-Antimonpentabromid. $2BeBr_2,3SbBr_5,18H_2O$: 841.
D. Berylliumjodid-Antimontrijodid: 841.
III. Berylliumantimonyltartrate.
a) $Be[(SbO)_2H_4C_4O_6]_2$(?): 842.
b) $Be_3Sb_2(H_4C_4O_6)_3$: 842.

Antimon und Aluminium.
I. Antimonaluminium: 842.
II. Aluminiumantimonate.
A. $AlSbO_4,4.5H_2O$: 843.
B. $Al(SbO_3)_3,15H_2O$: 843.
III. Antimon, Aluminium und Halogene.
A. Aluminiumchlorid-Antimontrichlorid: 844.
B. Aluminiummetachlorantimonat. $Al(SbCl_6)_3,15H_2O$: 844.
C. $2AlBr_3,5SbBr_5,24H_2O$: 844.
D. Aluminiumjodid-Antimontrijodid: 844.

Antimon und Silicium: 844, 1133.
A. Antimonsilicid: 844.
B. Antimonsiliciumfluorid: 844.

Antimon und Chrom.
A. Chromimetaantimonat. $Cr(SbO_3)_3,14H_2O$: 844.
B. Chromsulfantimonat(?): 844.
C. Chromimetachlorantimonat. $Cr(SbCl_6)_3,13H_2O$: 844.
D. Chromiorthochlorantimonat. $Cr^{III}SbCl_8,10H_2O$: 845.

Antimon und Wolfram.
I. Antimonosowolframate.
A. Allgemeines: 845.
B. Baryumantimonosowolframat. $2BaO,3Sb_2O_3,11WO_3,18H_2O$: 845.
II. Antimonwolframate.
A. Allgemeines: 845.
B. Antimonwolframsäure. $3H_2O,3Sb_2O_5,4WO_3,8H_2O$: 846.
C. Kaliumantimonwolframate.
a) $3K_2O,3Sb_2O_5,4WO_3,16H_2O$: 846.
b) $3K_2O,2Sb_2O_5,6WO_3,12.5H_2O$: 846.
III. Antimonosophosphorwolframate.
A. Allgemeines: 846.
B. Kaliumantimonosophosphorwolframat. $12K_2O,5Sb_2O_3,6P_2O_5,22WO_3,48H_2O$: 846.

Antimon und Molybdän.
I. Antimonosomolybdate.
A. Allgemeines: 847.
B. Ammoniumantimonosomolybdat. $6(NH_4)_2O,3Sb_2O_3,17MoO_3,21H_2O$: 847.
II. Antimonmolybdate.
A. Allgemeines: 847.
B. Ammoniumantimonmolybdat. $5(NH_4)_2O,4Sb_2O_5,7MoO_3,12H_2O$: 847.

Antimon und Uran.
A. Uranoantimonat: 847.
B. Uranylsulfantimonat: 847.
C. Uranylantimonyltartrat. $UO_2(SbO.H_4C_4O_6)_2,8H_2O$: 848.

Antimon und Vanadin.
A. Antimonvanadat: 848.
B. $VBr_4,SbBr_3,7H_2O$: 848.

Antimon und Mangan.
A. Antimonmangan: 849.
A'. Mn_3Sb_2 und Mn_2Sb, sowie allgemeines über Mn-Sb-Legierungen: 1133.
A''. MnSb: 1134.
B. Manganoantimonat. $Mn(SbO_3)_2$ mit 5, 6 bzw. 7 Mol. H_2O: 849.
C. Manganiantimonat: 849.
D. Mangansulfantimonit. $Mn_3Sb_2S_6$: 849.
E. Manganosulfantimonat: 849.
F. Manganoselenantimonat: 850.
G. Kaliummangansulfantimonit. $KMnSbS_3$: 850.
H. $Mn(NO_3)_2,2K(SbO)H_4C_4O_6,H_2O$: 850.
J. Mangan und Antimon enthaltende Eisenmineralien.
a) Melanostibian: 850.
b) Manganostibiit u. a.: 850.
c) Magnetostibian: 850.
d) Chondrostibian: 850.

Antimon und Arsen.
A. Antimonarsen.
a) Natürliches: 850.
b) Künstliches: 850.
B. Antimonarsenit: 850.
C. Antimonarsensäure: 850.
D. Antimonarsenat: 851.
E. Antimonsulfarsenit: 851.
F. Antimonsulfarsenat: 851.
G. Antimonarsenkalium: 851.

Tellur.

Literatur: 852.

Metall.
A. Geschichte: 852.
B. Vorkommen: 853.
C. Darstellung.
I. Darstellung von Rohtellur.
a) Im Großen: 854.
b) Im Kleinen: 855.
II. Reinigung des Rohtellurs: 857.
D. Physikalische Eigenschaften.

1. Allgemeines über die Modifikationen des Tellurs: 860.
2. Kristallisiertes Tellur: 861. 1135.
3. Amorphes Tellur: 863.
4. Kolloidales Tellur: 863.
E. Chemisches Verhalten.
a) Gegen H, O_2, O_3, H_2O und H_2O_2: 865.
b) Gegen N-Verbindungen: 865.
c) Gegen S und Se und deren Verbindungen: 865.
d) Gegen Halogene und Halogenverbindungen: 866.
e) Gegen B, P und deren Verbindungen: 866.
f) Gegen Metalle und deren Verbindungen: 866. 1135.
g) Verhalten als Kathode: 867.
F. Atomgewicht und Stellung im periodischen System: 868, 1135.
G. Allgemeines über die Verbindungen des Tellurs.
a) Wertigkeit und Verbindungsformen: 869.
b) Spektrum: 870.
c) Physiologische und pharmakologische Wirkung der Tellurverbindungen: 870.
H. Analytisches: 871, 1135.
J. Verwendung von Tellurverbindungen: 872.

Tellur und Wasserstoff. H_2Te.
A. Bildung: 872.
B. Darstellung: 872.
C. Physikalische Eigenschaften: 873.
D. Chemisches Verhalten: 873.

Tellur und Sauerstoff.
A. TeO. Tellurmonoxyd: 874.
B. TeO_2. Tellurdioxyd.
I. Bildung und Darstellung: 874.
II. Eigenschaften: 876.
III. Salzartige Verbindungen des TeO_2.
a) Mit Säuren. Tellurdioxydsalze: 877.
b) Mit Basen. Tellurite: 878.
c) Weitere Verbindungen des TeO_2: 879.
C. H_2TeO_3. Tellurige Säure: 880.
D. $2TeO_2,TeO_3$. Tellurtellurat: 880.
E. TeO_3. Tellurtrioxyd.
a) Allgemeines: 880.
b) Bildung und Darstellung: 881.
c) Eigenschaften: 881.
F. Hydrate des Tellurtrioxydes.
I. Mit 1 Mol. H_2O. H_2TeO_4: 881.
II. Mit 3 Mol. H_2O. H_6TeO_6.
a) Bildung: 882.
b) Darstellung: 882.
c) Eigenschaften: 883.
III. Langsam lösliche Tellursäurehydrate, welche zwischen I) und II) liegen: 886.
IV. Allotellursäure. (H_2Te(
886.
V. $H_6TeO_6,4H_2O$: 887.
VI. Tellurate: 887.
VII. Weitere Verbindunge
Tellursäure: 888.

Tellur und Stickstoff.
A. Tellurnitrid. TeN: 888.
B. Ammoniumhydrotellurid. $(NH_4)HTe$
C. Ammoniumtellurite.
a) Normales Ammoniumtellurit?
b) Monoammoniumpyrotellurit. $NH_4HTe_2O_5,1\frac{1}{2}H_2O$: 889.
D. Ammoniumtellurate.
a) Normales Ammoniumtellurat. $(NH_4)_2TeO_4$: 889.
b) Monoammoniumtellurat. NH_4HTeO_4: 890.
c) Monoammoniumpyrotellurat. $NH_4HTe_2O_7$: 890.
E. Basisches Tellurnitrat. $Te_2O_3(OH)($
890.

Tellur und Schwefel.
I. Tellursulfide.
A. Tellurdisulfid.
a) TeS_2: 891.
b) Kolloidales Tellurdisulfid:
c) Sulfotellurite: 892.
B. Tellurtrisulfid?
a) TeS_3?: 892.
b) Kolloidales Tellurtrisulfid?
c) Sulfotellurate: 893.
II. Tellur, Schwefel und Sauerstoff.
A. Schwefeltellursesquiox
$STeO_3$: 893.
B. Tellursulfate.
a) Basisches Tellursulfat, tellurylsulfat. $2TeO_2,SO_3$
b) Neutrale bzw. saure
sulfate: 896.
III. Tellur, Schwefel und Stickstoff.
A. Ammoniumsulfotellurit
$(NH_4)_6TeS_6$: 896.
B. Ammoniumtellursulfat.
$(NH_4HSO_4,Te_2SO_7,2H_2O$: 896

Tellur und Selen.
A. Selen-Tellur: 897.
B. Selentellursesquioxyd?: 897.
C. Tellurselenat. $2TeO_2,SeO_3$: 897.

Tellur und Fluor.
A. Tellurtetrafluorid. $TeFl_4$.
a) Wasserfrei?: 897.
b) Mit 4 Mol. H_2O: 898.
c) Verbindungen mit Metallfluori
898.
B. Tellurhexafluorid. $TeFl_6$: 898.
C. Telluroxyfluoride.
α) $TeO_2,TeFl_4,2H_2O$: 898.
β) $3TeO_2,2TeFl_4,6H_2O$: 898.
D. Fluortellurate: 899.
E. Ammoniumfluorid-Tellurtetrafluorid. $TeFl_4,H_2O$: 899.

Tellur und Chlor.
I. Tellurchloride.

A. Tellurdichlorid. $TeCl_2$: 899.
B. Tellurtetrachlorid. $TeCl_4$: 900.
C. Verbindungen des $TeCl_4$.
a) Mit Chlorwasserstoff. $TeCl_4$,HCl, $5H_2O$. Tellurtetrachloridchlorhydrat: 900.
b) Mit Ammoniak: 901.
c) Mit den Chloriden der Alkalimetalle, des Ammoniums, organischer Stickstoffbasen und von Alkaloiden: 901.
d) Mit Aluminiumchlorid: 901.
e) Mit Phosphorpentachlorid: 901.
f) Mit Aethyläther: 901.
II. Telluroxychloride.
a) Tellurdioxyd-Chlorwasserstoff: 901.
b) Telluroxychlorid. $TeOCl_2$: 901.
c) Telluroxychloride unbekannter Zusammensetzung: 902.
III. Tellur, Chlor und Stickstoff.
A. Tellurtetrachlorid-Ammoniake.
a) $TeCl_4,3NH_3$: 902.
b) $TeCl_4,4NH_3$: 902
B. Ammoniumchlorid-Tellurdichlorid: 902.
C. Ammoniumchlorid-Tellurtetrachlorid. $(NH_4)_2TeCl_6$: 902.

Tellur und Brom.
I. Tellurbromide.
A. Tellurdibromid. $TeBr_2$: 903.
B. Tellurtetrabromid $TeBr_4$: 903.
C. Verbindungen des $TeBr_4$.
a) Mit Bromwasserstoffsäure. $TeBr_4$, $HBr,5H_2O$: 904.
b) Mit den Bromiden der Alkalimetalle, des Ammoniums und organischer Stickstoffbasen: 904.
II. Telluroxybromide.
A. Tellurdioxyd-Bromwasserstoff: 905.
B. Telluroxybromid. $TeOBr_2$: 905.
III. Tellur, Brom und Stickstoff. Ammoniumtellurbromid. $(NH_4)_2TeBr_6$: 905.

Tellur und Jod.
I. Tellurjodide.
A. Tellurdijodid TeJ_2: 905.
B. Tellurtetrajodid. TeJ_4: 905.
C. Verbindungen des TeJ_4.
a) Mit Jodwasserstoff. TeJ_4,HJ mit 8 oder 9 Mol. H_2O: 906.
b) Mit den Jodiden der Alkalimetalle: 906
D. Tellurhexajodid. TeJ_6?: 907.
II. Telluroxyjodide: 907.
III. Verbindungen von Tellursäure mit Jodaten; Tellurjodate: 907.
IV. Tellur, Jod und Stickstoff.
A. Ammoniumtellurjodid. $(NH_4)_2TeJ_6$: 907.
B. Ammoniumtellurmonojodat. $(NH_4)_2O,J_2O_5,2TeO_3$ mit 6 bzw. 8 Mol. H_2O: 907.

Tellur und Phosphor.
A. Tellurphosphat: 908.
B. Ammoniumtellurphosphate.
a) Allgemeines: 908.
b) Ammoniumtellurdiphosphat. $2(NH_4)_2O,P_2O_5,TeO_3,4H_2O$: 908.
c) Ammoniumtellurtriphosphat. $4(NH_4)_2O,3P_2O_5,2TeO_3,11H_2O$: 908.
C. Tellurphosphorchlorid. $2TeCl_4,PCl_5$: 909.

Tellur und Kohlenstoff.
A. Organische Telluride: 909.
B. Tellurtartrat. $Te(H_5C_4O_6)_4$: 909.
C. Verbindungen der Hologenverbb. des Te mit organischen Stoffen.
I. Verbindungen des Tellurtetrachlorids.
a) Mit Aether. $TeCl_4,(C_2H_5)_2O$: 910.
b) Mit den Chloriden organischer Stickstoffbasen
α) Monomethylammoniumtellurchlorid. $(CH_3NH_3)_2TeCl_6$: 910.
β) Dimethylammoniumtellurchlorid. $[(CH_3)_2NH_2]_2TeCl_6$: 910.
γ) Monoäthylammoniumtellurchlorid $(C_2H_5NH_3)_2TeCl_6$: 910.
δ) Anilintellurchlorid. $(C_6H_5NH_3)_2TeCl_6$: 910.
ε) Pyridintellurchlorid. $(C_5H_5NH)_2TeCl_6$: 910.
ζ) Chinolintellurchlorid. $(C_9H_7NH)_2TeCl_6$: 910.
η) Doppelchloride mit Alkaloiden: 910.
II. Verbindungen von Telluroxychlorid mit Tellurtetrachlorid und Dimethylammoniumchlorid.
α) $2[(CH_3)_2NH_2]Cl, TeCl_4, TeOCl_2, H_2O$: 910
β) $4[(CH_3)_2NH_2]Cl,3TeCl_4,TeOCl_2, H_2O$: 910.
γ) $3[(CH_3)_2NH_2]Cl, TeCl_4, 2TeOCl_2$: 911.
III. Verbindungen des $TeBr_4$.
α) Monomethylammoniumtellurbromid. $(CH_3NH_3)_2TeBr_6$: 911.
β) Dimethylammoniumtellurbromid. $[(CH_3)_2NH_2]_2TeBr_6$: 911.
γ) Trimethylammoniumtellurbromid. $[(CH_3)_3NH]_2TeBr_6$: 911.
δ) Monoäthylammoniumtellurbromid. $(C_2H_5NH_3)_2TeBr_6$: 911.
ε) Anilintellurbromid. $(C_6H_5NH_3)_2TeBr_6$: 911.
ζ) Pyridintellurbromid. $(C_5H_5NH)_2TeBr_6$: 911.
η) Chinolintellurbromid. $(C_9H_7NH)_2TeBr_6$: 911.
ϑ) Tellurdoppelbromide mit Alkaloiden: 911.

Tellur und Kalium.
I. Kaliumtelluride.

a) Kaliummonotellurid. K_2Te.
Bildung und Darstellung: 911.
Eigenschaften: 912.
b) Kaliumtritellurid. K_2Te_3: 912.

II. Tellur, Kalium und Sauerstoff.
A. Kaliumtellurite.
a) Kaliumtellurit. K_2TeO_3: 912.
b) Monokaliumtellurit. $KHTeO_3$; Kaliumpyrotellurit. $K_2Te_2O_5$: 913.
c) Monokaliumpyrotellurit. $KHTe_2O_5, 1\frac{1}{2}H_2O$: 913.
d) Kaliumhexatellurit. $K_2Te_6O_{13}, 2H_2O$: 913.
B. Kaliumtellurate.
a) Normales Kaliumtellurat. K_2TeO_4.
α) Wasserfreies: 913.
β) Mit 5 Mol. H_2O: 914.
γ) Mit 2 Mol. H_2O: 914.
b) Monokaliumtellurat. $KHTeO_4, 1\frac{1}{2}H_2O$, bzw. Kaliumpyrotellurat, $K_2T_2O_7$: 914.
c) Monokaliumpyrotellurat. $KH_2Te_2O_7, 1\frac{1}{2}H_2O$: 915.
d) Kaliumtritellurat. $K_2O, 3TeO_3, 5H_2O$: 916.
e) Kaliumtetratellurat. $K_2Te_4O_{13}$: 916.

III. Tellur, Kalium und Schwefel.
A. Kaliumsulfotellurit: 916.
B. Kaliumsulfotellurat: 916.
C. Kaliumsulfat-Tellursulfat. $KHSO_4, 2TeO_2, SO_3, 2H_2O$: 916.

IV. Tellur, Kalium und Halogene.
A. Tellurtetrafluorid-Kaliumfluorid. $KFl, TeFl_4$: 916.
B. Kaliumdifluortellurat. $K_2TeO_3Fl_2, 3H_2O$: 916.
C. Kaliumtellurchlorid. K_2TeCl_6: 917.
D. Kaliumtellurbromid. K_2TeBr_6.
α) Wasserfrei: 917.
β) Mit 2 Mol. H_2O: 917.
E. Kaliumtellurjodid. $K_2TeJ_6, 2H_2O$: 918.
F. Kaliumtellurjodate.
a) Kaliumtellurmonojodat. $K_2O, J_2O_5, 2TeO_3, 6H_2O$: 918.
b) Kaliumtellurdijodat. K_2O, J_2O_5-$TeO_3, 3H_2O$: 919.

V. Tellur, Kalium und Phosphor.
Kaliumtellurdiphosphat. $1\frac{1}{2}K_2O, P_2O_5, TeO_3$.
α) Mit $17\frac{1}{2}$ Mol. H_2O: 919.
β) Mit $4\frac{1}{2}$ Mol. H_2O: 920.

VI. Tellur, Kalium und Kohlenstoff.
Kaliumtelluryltartrat. $K_2TeO(H_4C_4O_6)_2$: 920.

Tellur und Rubidium.
A. Rubidiumtellurate.
a) Normales Rubidiumtellurat. $Rb_2TeO_4, 3H_2O$: 920.
b) Monorubidiumtellurat. $RbHTeO_4, 1\frac{1}{2}H_2O$: 920.
B. Rubidiumfluortellurat. $Rb_2TeO_3Fl_2, 3H_2O$: 921.
C. Rubidiumtellurchlorid. Rb_2TeCl_6: 921.
D. Rubidiumtellurbromid. Rb_2TeBr_6: 921.
E. Rubidiumtellurjodid. Rb_2TeJ_6: 921.
F. Rubidiumtellurmonojodat. $Rb_2O, J_2O_5, 2TeO_3, 6H_2O$: 921.
G. Rubidiumtellurdiphosphat. $1\frac{1}{2}Rb_2O, P_2O_5, TeO_3, 4\frac{1}{2}H_2O$: 922.

Tellur und Cäsium.
A. Monocäsiumtellurat. $CsHTeO_4, \frac{1}{2}H_2O$: 922.
B. Cäsiumtellurchlorid. Cs_2TeCl_6: 922.
C. Cäsiumtellurbromid. Cs_2TeBr_6: 922.
D. Cäsiumtellurjodid. Cs_2TeJ_6: 923.

Tellur und Lithium.
A. Lithiumtellurite.
a) Normales. Li_2TeO_3: 923.
b) Pyrotellurit. $Li_2Te_2O_5$: 923.
c) Monolithiumpyrotellurit. $LiHTe_2O_5, xH_2O$: 923.
B. Lithiumtellurate.
a) Vierbasisches. Li_4TeO_4, xH_2O: 923.
b) Li_2TeO_4: 923.
c) $LiHTeO_4$: 923.
d) Monolithiumpyrotellurat. $LiHTe_2O_7, xH_2O$: 923.
C. Lithiumsulfotellurit: 923.
D. Lithiumtelluryltartrat. $Li_2TeO(H_4C_4O_6)_2, 2LiH_5C_4O_6, 2H_2O$: 923.

Tellur und Natrium.
A. Natriumtelluride.
a) Na_2Te: 924.
b) Na_2Te_3: 924.
B. Natriumtellurite.
a) Normales. Na_2TeO_3: 924.
b) Natriumpyrotellurit. $Na_2Te_2O_5$: 924.
c) Natriumtritellurit. $Na_2Te_3O_7, 5H_2O$: 924.
d) Mononatriumpyrotellurit. $NaHTe_2O_5, 2H_2O$: 924.
e) Hexatellurit. $Na_2Te_6O_{13}, 8H_2O$: 925.
C. Natriumtellurate.
a) $Na_4TeO_5, 8H_2O$: 925.
b) Na_2TeO_4.
α) Mit 2 Mol. H_2O: 925.
β) Mit 4 Mol. H_2O: 925.
c) $NaHTeO_4, 1\frac{1}{2}H_2O$: 926.
d) $NaHTe_2O_7$: 926.
e) $Na_2Te_4O_{13}$: 926.
D. Natriumsulfotellurit. Na_6TeS_5: 926.
E. Natriumsulfotellurat. Na_2TeS_4: 926.
F. Natriumfluorid-Tellurfluorid: 926.
G. Tellurnatriumjodid: 926.
H. Natriumtellurmonophosphat. $2Na_2O, P_2O_5, 2TeO_3, 9H_2O$: 926.
J. Natriumtelluryltartrat. $Na_2TeO(H_4C_4O_6)_2, 2H_2O$: 927.

Tellur und Baryum.
A. Baryumtellurid: 927.
B. Baryumtellurite.
a) $BaTeO_3$: 927.
b) $Ba(HTe_2O_5)_2$ bzw. $BaTe_4O_9$: 927.
C. Baryumtellurate.
a) $BaTeO_4, 3H_2O$: 927.
b) $Ba(HTeO_4)_2, 2H_2O$: 928.
c) $Ba(HTe_2O_7)_2, xH_2O$: 928.

D. Baryumsulfotellurit: 928.
E. Baryumfluorid-Tellurtetrafluorid. $BaFl_2$, $2TeFl_4,H_2O$: 928.

Tellur und Strontium.
A. Strontiumtellurit: 928.
B. Strontiumtellurat: 928.
C. Strontiumsulfotellurit: 928.

Tellur und Calcium.
A. Calciumtellurid: 928.
B. Calciumtellurite.
a) $CaTeO_3$: 928.
b) $CaTe_2O_5$: 928.
c) $CaTe_4O_9$: 928.
C. Calciumtellurat. $CaTeO_4$: 929.
D. Calciumsulfotellurit: 929.

Tellur und Magnesium.
A. Magnesiumtellurid: 929.
B. Magnesiumtellurit: 929.
C. Magnesiumtellurate.
a) Magnesiumtellurat: 929.
b) Monomagnesiumtellurat: 929.
D. Magnesiumsulfotellurit: 929.
E. Ammoniummagnesiumtellurit: 929.

Tellur und Beryllium.
A. Berylliumtellurid: 929.
B. und C. Berylliumtellurit und -tellurat: 929.

Tellur und Aluminium.
A. Aluminiumtellurid. Al_2Te_3: 929.
B. Aluminiumtellurit: 930.
C. Aluminiumtellurat: 930.
D. Aluminiumchlorid-Tellurtetrachlorid: 930.
E. Tellurultramarine: 930.

Tellur und Chrom.
A. Chromitellurit: 930.
B. Chromitellurat: 930.

Tellur und Wolfram bzw. Molybdän: 931.

Tellur und Uran.
A. Uranyltellurit: 931.
B. Uranyltellurat: 931.

Tellur und Radium: 931.

Tellur und Vanadin: 931.

Tellur und Mangan.
A. und B. Mangantellurit und -tellurat: 931.
C. Manganosulfotellurit: 931.

Tellur und Arsen.
A. Arsentelluride: 932.
B. Tellurarsenate.
a) $2(NH_4)_2O,As_2O_5,TeO_3,4H_2O$: 932.
b) $4(NH_4)_2O,3As_2O_5,2TeO_3,11H_2O$: 932.
c) $2Na_2O,As_2O_5,2TeO_3,9H_2O$: 932.

Tellur und Antimon: 933.

Wismut.

Literatur und Uebersicht: 934.
A. **Geschichte:** 934.
B. **Vorkommen.** a) In Mineralien: 935. — b) In Mineralwässern bzw. Ockern: 935. — c) In technischen Produkten: 936. — d) In der Sonne: 936.
C. **Darstellung von Rohwismut im Großen:** 936.
D. **Reinigung des Rohwismuts.** a) Im Großen: 937. — b) Im Kleinen: 938.
E. **Physikalische Eigenschaften.** a) Kristallisiertes Wismut: 939, 1135. — b) Amorphes Wismut: 942. — c) Kolloidales Wismut: 942. — d) Pyrophorisches Wismut: 943.
F. **Chemisches Verhalten.**
a) Gegen H, O_2, O_3, H_2O und H_2O_2: 943. — b) Gegen HNO_3 und N-Verbindungen: 944. — c) Gegen S, Se, Te und S-Verbindungen: 944. — d) Gegen Halogene und Halogenverbindungen: 945. — e) Gegen P, C, Si, As, Sb und deren Verbindungen: 945. — f) Gegen Metalle und Metallsalze: 945, 1135. — g) Verhalten als Anode: 946.
G. **Atom- und Molekulargewicht:** 946.
H. **Allgemeines über die Verbindungen des Wismuts.** a) Wertigkeit und Verbindungsformen: 948. — b) Spektrum: 948, 1135. — c) Physiologische und pharmakologische Wirkung der Bi-Verbindungen: 949.
J. **Analytisches:** 949, 1135.
K. **Verwendung des Wismuts und der Wismutverbindungen:** 950.

Wismut und Wasserstoff: 950.

Wismut und Sauerstoff.
A. $Bi_2O(?)$. Wismutsuboxyd: 951.
B. BiO. Bismutooxyd, Wismutoxydul.
a) Bildung und Darstellung: 951.
b) Eigenschaften: 952.
C. Bi_2O_3. Wismuttrioxyd, Bismutioxyd, Wismutoxyd.
a) Bildung: 953.
b) Darstellung: 953.
c) Physikalische Eigenschaften: 954.
d) Chemisches Verhalten: 955.
e) Verbindungen.
I. Mit Wasser. Wismuthydroxyde.
α) $Bi_2O_3,3H_2O$: 956.
β) $Bi_2O_3,2H_2O$: 956.
γ) Bi_2O_3,H_2O: 956.
δ) Wismuthydroxydhydrosol: 957.
II. Mit Säuren. Bismutisalze.
1. Allgemeines: 957.
2. Verhalten
HNO
mu

α) Bei der Elektrolyse: 958.
β) Gegen Metalloide und deren Verbindungen: 958.
γ) Gegen Metalle: 959.
δ) Gegen Hydroxyde und Karbonate: 959.
ε) Gegen verschiedene Salze: 959.
ζ) Gegen organische Verbindungen: 960.

D. Höhere Wismutoxyde. Wismuttetroxyd, Bi_2O_4 bzw. BiO_2; Wismutpentoxyd, Bi_2O_5 bzw. Wismutsäure, $HBiO_3$.
I. Literatur: 961.
II. Allgemeines: 961.
III. Bildung: 962.
IV. Darstellung.
a) Wismuttetroxyd. Bi_2O_4 bzw. BiO_2: 963.
b) Wismutpentoxyd, Bi_2O_5, und Wismutsäure, $HBiO_3$: 964.
V. Eigenschaften.
a) Bi_2O_4 bzw. BiO_2: 965.
b) Bi_2O_5: 966.
c) Verbindungen des Bi_2O_5.
α) Mit Wasser, Wismutsäure, Bi_2O_5,H_2O bzw. $HBiO_3$: 967.
β) Mit Basen. Bismutate: 967.

Wismut und Stickstoff.
A. Wismutnitrid. BiN: 968.
B. Basisches Wismutnitrit. $BiO.NO_2,{}^1/_2H_2O$: 969.
C. Wismutnitrate.
I. Literatur: 969.
II. Geschichtliches und Allgemeines: 969.
III. Basische Wismutnitrate.
α) $2Bi_2O_3,N_2O_5,H_2O$: 969.
β) $6Bi_2O_3,5N_2O_5$ mit 8 oder 9 Mol. H_2O: 970.
γ) $Bi_2O_3,N_2O_5,2H_2O$: 970.
δ) Bi_2O_3,N_2O_5,H_2O: 971.
ε) $Bi_2O_3,2N_2O_5$ mit 1 (oder 2) Mol. H_2O: 972.
IV. Normales Wismutnitrat. $Bi(NO_3)_3$.
α) Mit 5 Mol. H_2O: 973.
β) Mit 2 Mol. H_2O: 974.
γ) Mit $1^1/_2$ Mol. H_2O: 974.
δ) Verbindungen des Wismutnitrates: 974.
V. Wismutpernitrat?: 974.

Wismut und Schwefel.
I. Wismutsulfide.
A. BiS: 975.
B. Bi_2S_3.
a) Bildung und Darstellung: 976.
b) Physikalische Eigenschaften: 976.
c) Chemisches Verhalten: 977.
α) Gegen H, O und H_2O und beim Erhitzen: 977.
β) Gegen HNO_3: 977.
γ) Gegen S-Verbindungen: 977.
δ) Gegen Halogene und deren Verbindungen: 978.
ε) Gegen P- und C-Verbindungen: 978.
ζ) Gegen Metallverbindungen: 978.
d) Kolloidales Bi_2S_3: 978.
e) Sulfobismutite: 978.
C. Höhere Wismutsulfide?: 979.
II. Wismut, Schwefel und Sauerstoff.
A. Wismutoxysulfide.
a) Bismuto- und Bismutioxysulfide: 979.
b) Bi_2O_2S. (Wismutthiotetroxyd): 979.
B. Wismutthiosulfat: 980.
C. Wismutsulfite.
a) $9(BiO)_2SO_3,(BiOH)SO_3,2H_2O$: 980.
b) $4(BiO)_2SO_3,(BiOH)SO_3,5H_2O$: 980.
c) $2(BiO)_2SO_3,3(BiOH)SO_3,2H_2O$: 980.
d) $3(BiO)_2SO_3,7(BiOH)SO_3,10H_2O$: 981.
e) $(BiO)_2SO_3,2(BiOH)SO_3,4H_2O$: 981.
f) $(BiO)_2SO_3,3(BiOH)SO_3,H_2O$: 981.
D. Wismutsulfate.
a) Allgemeines 981.
b) Basische Wismutsulfate.
α) $3Bi_2O_3,2SO_3,2H_2O$: 981.
β) $4Bi_2O_3,3SO_3.15H_2O$: 982.
γ) Bi_2O_3,SO_3: 982.
δ) $Bi_2O_3,2SO_3,3H_2O$: 982, 1135.
c) Normales Wismutsulfat. $Bi_2(SO_4)_3$: 983.
d) Saures Wismutsulfat. $Bi_2O_3,4SO_3,7H_2O$: 983.
III. Wismut, Schwefel und Stickstoff.
A. Ammoniumwismutpolysulfidthiosulfat. $N_4H_{16}Bi_2S_{14}O_6$: 984.
B. Ammoniumwismutsulfat. $(NH_4)Bi(SO_4)_2,4H_2O$: 984.

Wismut und Selen.
A. Wismutselenide.
a) Allgemeines: 984.
b) Bi_2Se_3.
α) Bildung: 985.
β) Eigenschaften: 985.
γ) Verbindungen: 985.
B. Wismutselenite.
a) $Bi_2O_3,4SeO_2$: 986.
b) $Bi_2O_3,5SeO_2,H_2O$: 986.
C. Wismutselenat: 986.

Wismut und Fluor.
I. Wismutfluoride.
A. $BiFl_3$: 986.
B. $BiFl_3,3HFl$: 986.
C. $BiFl_5$: 986, 1135.
II. Wismutoxyfluoride.
A. BiOFl: 986.
B. BiOFl.2HFl: 987.
C. Wismutoxyfluorid mit fünfwertigem Bi? [illegible]
III. Wism[illegible] [illegible]ckstoff. NH_4Fl, $BiFl_3$ [illegible]

Wismut und Chlor.

I. Wismutchloride.
- A. $BiCl_2$ bzw. Bi_2Cl_4: 987.
- B. $BiCl_3$: 989.
- C. $2BiCl_3,HCl,3H_2O$: 990.
- D. Höhere Wismutchloride?: 990.

II. Wismut, Chlor und Sauerstoff.
- A. Wismutoxychloride.
  - a) $BiOCl$: 990.
    - α) Bildung und Darstellung: 990.
    - β) Eigenschaften: 991.
  - b) $Bi_4O_5Cl_2$ bzw. $Bi_4O_3Cl_4$?: 992.
  - c) $Bi_2O_2Cl_2$?: 992.
  - d) Kristallinisches Oxychlorid unbekannter Zusammensetzung: 992.
  - e) Daubreit: 992.
- B. Wismutchlorat: 992.
- C. Bimutylperchlorat. $(BiO)ClO_4$: 992.

III. Wismut, Chlor und Stickstoff.
- A. Wismuttrichlorid-Ammoniak
  - a) $2BiCl_3,NH_3$: 993.
  - b) $BiCl_3,2NH_3$: 993.
  - c) $BiCl_3,3NH_3$: 993.
- B. Ammoniumwismuttrichloride.
  - a) $NH_4Cl,2BiCl_3$: 993.
  - b) $2NH_4Cl,BiCl_3$, wasserfrei bzw. mit $2^1/_2$ Mol. H_2O: 993.
  - c) $5NH_4Cl,2BiCl_3$: 993.
  - d) $3NH_4Cl,BiCl_3$: 994.
- C. Wismuttrichlorid-Stickstoffoxyd. $BiCl_3,NO$: 994.
- D. Wismuttrichlorid-Stickstoffdioxyd. $BiCl_3,NO_2$: 994.
- E. Wismuttrichlorid-Nitrosylchlorid $BiCl_3,NOCl$: 994.

IV. Wismutsulfochlorid. BiSCl: 994.

V. Wismutselenochlorid. BiSeCl: 995.

Wismut und Brom.

I. Wismutbromide.
- A. $BiBr_2$ (bzw. Bi_2Br_4). Wismutdibromid: 996.
- B. $BiBr_3$. Wismuttribromid.
  - a) Bildung und Darstellung: 996.
  - b) Eigenschaften: 996.
  - c) Verbindungen des Wismuttribromids.
    - α) Mit Bromwasserstoff: 997.
    - β) Mit Ammoniak: 997.
    - γ) Mit den Bromiden und Chloriden der Alkalimetalle und des Ammoniums: 997.
    - δ) Mit Aether: 997.
- C. $2HBr,BiBr_3,4H_2O$: 997.

II. Wismut, Brom und Sauerstoff.
- A. Wismutbromide.
  - a) $BiOBr$: 997.
  - b) $Bi_{11}O_{13}Br_7$: 998.
  - c) $Bi_8O_{18}Br_6$: 998.
- B. Wismutbromat: 998.

...nd Stickstoff.

- B. Wismuttribromid-Ammoniake: 998.
  - a) $BiBr_3,2NH_3$: 999.
  - b) $2BiBr_3,5NH_3$: 999.
  - c) $BiBr_3,3NH_3$: 999.
- C. Ammoniumwismuttribromide.
  - a) $NH_4Br,BiBr_3,H_2O$: 999.
  - b) $2NH_4Br,BiBr_3,2^1/_2H_2O$: 999.
- D. Ammoniumwismutchlorobromide.
  - a) $2NH_4Br,Bi(Br,Cl)_3,2^1/_2H_2O$: 999.
  - b) Ammoniumchlorid-Wismuttribromid.
    - α) $2NH_4Cl,BiBr_3,3H_2O$: 999.
    - β) $5NH_4Cl,2BiBr_3,H_2O$: 1000.
    - γ) $3NH_4Cl,BiBr_3$, wasserfrei oder mit 1 Mol. H_2O: 1000.

IV. Wismutsulfobromid. BiSBr: 1000.

Wismut und Jod.

I. Wismutjodide.
- A. Wismutdijodid?: 1000.
- B. Wismuttrijodid. BiJ_3.
  - a) Darstellung: 1001.
  - b) Eigenschaften: 1001.
  - c) Verbindungen des Wismuttrijodids.
    - α) Mit Jodwasserstoff: 1002.
    - β) Mit Metalljodiden: 1002.
    - γ) Mit jodwasserstoffsauren Aminen, Alkaloiden, mit den Jodiden der quaternären Ammoniumbasen und der Sulfoniumbasen: 1002.
- C. $HJ,BiJ_3,4H_2O$: 1003.

II. Wismut, Jod und Sauerstoff.
- A. Wismutoxyjodid. $BiOJ$: 1003.
- B. Wismutjodat. $Bi(JO_3)_3$: 1004.

III. Wismut, Jod und Stickstoff.
- A. Wismuttrijodid-Ammoniak. $BiJ_3,3NH_3$: 1004.
- B. Ammoniumwismuttrijodide.
  - a) NH_4J,BiJ_3,H_2O: 1004.
  - b) $4NH_4J,BiJ_3,3H_2O$: 1004.

IV. Wismut, Jod und Schwefel.
Wismutsulfojodid. BiSJ: 1005.

Wismut und Phosphor.
- A. Wismutphosphid.
  - a) Bildung: 1005.
  - b) Eigenschaften: 1006.
- B. Wismuthypophosphit: 1006.
- C. Wismutphosphit. $Bi_2(HPO_3)_3,3H_2O$: 1006.
- D. Wismutphosphate.
  - a) Orthophosphate.
    - α) Basisches. $4Bi_2O_3,P_2O_5$: 1007.
    - β) Normales. $BiPO_4$, wasserfrei bzw. mit 3 Mol. H_2O: 1007.
  - b) Wismutpyrophosphat. $Bi_4(P_2O_7)_3$: 1008.
  - c) Wismutmetaphosphat: 1008.
  - d) Wismuttetrametaphosphat: 1008.
- E. Wismutsulfophosphat. $BiPS_4$: 1008.

Wismut und Bor.

Wismutborat. $BiBO_3,2H_2O$: 1009.

Wismut und Kohlenstoff.

- I. **Wismutkarbonate.**
  - A. Basische, wasserhaltige Wismutkarbonate: 1009.
  - B. Bismutylkarbonat. $(BiO)_2CO_3$ wasserfrei bzw. $^1/_2$ oder 1 Mol. H_2O: 1009.
- II. **Wismutacetat**: 1010.
- III. **Wismutoxalate.**
  - A. Basische Wismutoxalate.
    - a) $3Bi_2O_3,2C_2O_3$: 1010.
    - b) Bi_2O_3,C_2O_3: 1011.
    - c) $Bi_2O_3,2C_2O_3$ mit $1^1/_2$ bzw. 2 Mol. H_2O: 1011.
  - B. Normales Wismutoxalat. $Bi_2(C_2O_4)_3$.
    - a) Mit 1 Mol. H_2O: 1011.
    - b) Mit 6 bzw. $7^1/_2$ Mol. H_2O: 1011.
  - C. Ammoniumwismutoxalate.
    - a) Allgemeines: 1012.
    - b) $(NH_4)_2C_2O_4,Bi_2(C_2O_4)_3,8H_2O$: 1012.
    - c) $3(NH_4)_2O,Bi_2O_3,6C_2O_3,10H_2O$: 1012.
- IV. **Wismuttartrate**: 1012.
  - A. Wismutbitartrat. $Bi(H_4C_4O_6),H_6C_4O_6,2H_2O$: 1013.
  - B. Ammoniumwismuttartrat.
    - α) Allgemeines: 1013.
    - β) $(NH_4)BiH_2C_4O_6$: 1013.
  - C. Wismutnitrattartrat. $Bi(H_4C_4O_6)NO_3,5H_2O$: 1013.
- V. **Wismut, Kohlenstoff und Schwefel.**
  - A. Wismutsulfokarbonat: 1014.
  - B. Wismuttrioacetat. $Bi(CH_3COS)_3$: 1014.
  - C. Wismutrhodanide.
    - a) Basische Wismutrhodanide.
      - α) $2Bi_2O_3,Bi(CNS)_3,2H_2O$?: 1014.
      - β) $Bi(OH)(CNS)_2,5H_2O$: 1014.
    - b) Wismuttrirhodanid. $Bi(CNS)_3$.
      - α) Wasserfrei: 1014.
      - β) Mit 14 Mol. H_2O: 1015.
    - c) Ammoniumwismutrhodanid.
      - α) Allgemeines.
      - β) $(NH_4)_3Bi(CNS)_6,5H_2O$: 1015.
- VI. **Verbindungen der Wismuthalogenide mit organischen Verbindungen**: 1015.
  - A. Verbindung des BiOCl mit Anilin: 1016.
  - B. Von $BiCl_3$.
    - a) Mit Pyridin. $2BiCl_3,3C_5H_5N$: 1016.
    - b) Mit Pyridinchlorhydrat.
      - α) $2BiCl_3,3(C_5H_5N,HCl)$: 1016.
      - β) $BiCl_3,2(C_5H_5N,HCl)$: 1016.
    - c) Mit Anilin. $BiCl_3,3C_6H_5NH_2$: 1016.
    - d) Mit Anilinchlorhydrat.
      - α) $BiCl_3,3(C_6H_5NH_2,HCl)$: 1016.
      - β) $BiCl_3,3(C_6H_5NH_2,HCl),3H_2O$: 1017.
    - e) Mit Chinolin. $BiCl_3,C_9H_7N$: 1017.
    - f) Mit Chinolinchlorhydrat.
      - α) $BiCl_3,C_9H_7N,HCl$: 1017.
      - β) $BiCl_3,2(C_9H_7N,HCl)$: 1017.
      - γ) $BiCl_3,3(C_9H_7N,HCl)$: 1017.
    - g) Mit andern organischen Basen und deren Chlorhydraten.
  - C. Von Wismuttribromid: 1018.
  - D. Von Wismuttrijodid.
    - a) Mit Pyridin. BiJ_3,C_5H_5N: 1018.
    - b) Mit Pyridinchlorhydrat. BiJ_3,C_5H_5N,HCl: 1018.
    - c) Mit Pyridinjodhydrat. $2BiJ_3,3(C_5H_5N,HJ)$: 1018.
    - d) Mit Chinolin. BiJ_3,C_9H_7N: 1018.
    - e) Mit Chinolinbromhydrat. BiJ_3,C_9H_7N,HBr: 1018.
    - f) Mit Chinolinjodhydrat. BiJ_3,C_9H_7N,HJ: 1019.
    - g) Mit Naphtylamin. $BiJ_3(C_{10}H_7.NH_2)_2$: 1019.
- VII. **Weitere organische Verbindungen des Wismuts**: 1019.

Wismut und Kalium.

- I. **Wismutkalium**: 1019.
- II. **Wismut, Kalium und Sauerstoff**: 1020.
- III. **Wismut, Kalium und Stickstoff**: 1021.
- IV. **Wismut, Kalium und Schwefel.**
  - A. Kaliumsulfobismutite.
    - a) Basisches: 1021.
    - b) Kaliummetasulfobismutit. $KBiS_2$: 1021.
  - B. Kaliumthiosulfat-Wismutthiosulfat: 1022.
  - C. Kaliumsulfat-Wismutsulfate.
    - a) $K_2SO_4,Bi(OH)SO_4$: 1022.
    - b) $KBi(SO_4)_2$: 1022.
    - c) $K_3Bi(SO_4)_3$: 1023.
- V. **Wismut, Kalium und Selen**: 1023.
- VI. **Wismut, Kalium und Halogene.**
  - A. Kaliumfluorid-Wismuttrifluorid: 1023.
  - B. Kaliumfluorbismutat: 1023.
  - C. Kaliumchlorid-Wismuttrichloride.
    - a) $KCl,BiCl_3,H_2O$: 1023.
    - b) $2KCl,BiCl_3$.
      - α) Wasserfrei: 1024.
      - β) Mit $2^1/_2$ Mol. H_2O: 1024.
    - c) $3KCl,BiCl_3$?: 1024.
  - D. Ammonium-Kaliumchlorid-Wismuttrichlorid: 1024.
  - E. Kaliumbromid-Wismuttribromid. $2KBr,BiBr_3$: 1024.
  - F. Kaliumbromid-Wismuttrichloride bzw. Kaliumchlorid-Wismuttribromide.
    - a) $K_2BiBrCl_4$: 1025.
    - b) $K_2BiClBr_4$: 1025.
    - c) $2KBr,BiCl_3,1^1/_2H_2O$: 1025.
  - G. Kaliumjodid-Wismuttrijodide.
    - a) $KJ,2BiJ_3$: 1025.
    - b) KJ,BiJ_3,H_2O: 1025.
    - c) $3KJ,2BrJ_3,2H_2O$: 1025.

d) $2KJ,BiJ_3$: 1025.
e) $3KJ.BiJ_3$: 1025.
f) $4KJ,BiJ_3$: 1026.
g) $4KJ,BiJ_3,{}^1/_2HJ$?: 1026.

VII. Wismut, Kalium und Kohlenstoff.
A. Kaliumwismutacetat?: 1026.
B. Kaliumwismutoxalat. $K_2C_2O_4,Bi_2(C_2O_4)_3$ mit $9^1/_2$ bzw. 10 Mol. H_2O: 1026.
C. Kaliumwismuttartrate.
a) $KBi_5H_{10}C_4O_{13}$: 1026.
b) $K(BiO)H_4C_4O_6,{}^1/_2H_2O$: 1027.
c) $KBiH_2C_4O_6$: 1027.
d) $K_2BiH_3C_4O_7$: 1027.
e) $Bi(KH_4C_4O_6)_3,3H_2O$: 1028.
D. Kaliumwismutrhodanide.
a) $K_3Bi(SCN)_6$: 1028.
b) $K_9Bi(SCN)_{12}$: 1028.

Wismut und Rubidium.
A. Rubidiumwismutthiosulfate.
a) Gelbes Rubidiumwismutthiosulfat. $Rb_3Bi(S_2O_3)_3$, wasserfrei bzw. mit $^1/_2$ Mol. H_2O: 1028.
b) Braunes Rubidiumwismutthiosulfat. $Rb_3Bi(S_2O_3)_3$, wasserfrei bzw. mit 1 Mol. H_2O: 1029.
B. Rubidiumchlorid-Wismuttrichloride.
a) $RbCl,BiCl_3,H_2O$: 1029.
b) $23RbCl,10BiCl_3$ oder $7RbCl,3BiCl_3$: 1029.
c) $3RbCl,BiCl_3$: 1030.

Wismut und Cäsium.
A. Cäsiumwismutthiosulfat. $Cs_3Bi(S_2O_3)_3$: 1030.
B. Cäsiumchlorid-Wismuttrichloride.
a) $3CsCl,2BiCl_3$: 1030.
b) $3CsCl,BiCl_3$: 1031.

Wismut und Natrium.
A. Wismutnatrium. Na_3Bi und $NaBi$: 1031.
B. Natriumbismutat. $NaBiO_3$(?): 1032.
C. Ammoniumnatriumwismutnitrit. $2NH_4NO_2,NaNO_2,Bi(NO_2)_3$: 1032.
D. $2NH_4NO_2, NH_4NO_3, NaNO_3, Bi(NO_2)_3$: 1032.
E. Natriummetasulfobismutit. $NaBiS_2$: 1033.
F. Natriumthiosulfat-Wismutthiosulfat. $Na_3Bi(S_2O_3)_3$: 1033.
G. Natriumsulfat-Wismutsulfat. $3Na_2SO_4,2Bi_2(SO_4)_3$): 1033.
H. Natriumchlorid-Wismuttrichloride.
a) $2NaCl,BiCl_3$ mit 1 bzw. 3 Mol. H_2O: 1033.
b) $3NaCl,BiCl_3$: 1034.
J. Natriumjodid-Wismuttrijodide.
a) NaJ,BiJ_3,H_2O: 1034.
b) $3NaJ,2BiJ_3,12H_2O$: 1034.
K. Natriumwismutrhodanid. $Na_3Bi(SCN)_6$: 1034.

Wismut und Baryum.
A. Wismutbaryum: 1035.
B. Baryumbismutat?: 1035.
C. Baryumwismutthiosulfat. $Ba[Bi(S_2O_3)_3]_2$: 1035.
D. Baryumjodid-Wismuttrijodid. $BaJ_2,BiJ_3,9H_2O$: 1035.

Wismut und Calcium.
A. Wismutcalcium: 1035.
B. Calciumjodid-Wismuttrijodid. $CaJ_2,BiJ_3,9H_2O$: 1035.

Wismut und Magnesium.
A. Magnesiumwismutlegierungen.
a) Allgemeines: 1036.
b) Bi_2Mg_3: 1036.
B. Magnesiumnitrat-Wismutnitrat. $3Mg(NO_3)_2,2Bi(NO_3)_3,24H_2O$: 1036.
C. Magnesiumjodid-Wismuttrijodid. $MgJ_2,2BiJ_3,12H_2O$: 1036.

Wismut und Beryllium: 1036.

Wismut und Aluminium.
A. Aluminiumwismutlegierungen: 1036.
B. Aluminiumjodid-Wismuttrijodid: 1037.

Wismut und Silicium: 1037.

Wismut und Chrom.
A. Wismutchromlegierungen: 1038.
B. Wismutchromate.
a) Allgemeines: 1038.
b) $3Bi_2O_3,CrO_3$: 1038.
c) $3Bi_2O_3,2CrO_3$: 1038.
d) Bi_2O_3,CrO_3 bzw. $(BiO)_2CrO_4$, Bismutylchromat: 1039.
e) $Bi_2O_3,2CrO_3$ bzw. $Bi_2O_3,2CrO_3,H_2O$: 1039.
f) $5Bi_2O_3,11CrO_3,6H_2O$: 1040.
g) $3Bi_2O_3,7CrO_3$: 1040.
h) $Bi_2O_3,4CrO_3$ bzw. $Bi_2O_3,4CrO_3,H_2O$. Bismutoyldichromat: 1040.
C. Kaliumchromat-Wismutchromate.
a) $4K_2CrO_4,Bi_2(CrO_4)_3$? Kaliumchromat-Wismutchromat: 1041
b) $K_2Cr_2O_7,(BiO)_2Cr_2O_7$. Bismutyldichromat-Kaliumdichromat: 1041.
c) $K_2Cr_2O_7,2(BiOH)Cr_2O_7,H_2O$: 1042.

Wismut und Wolfram: 1042.

Wismut und Molybdän.
A. Wismutmolybdat.
B. Ammoniumwismutmolybdat. $(NH_4)Bi(MoO_4)_2$: 1042.
C. Wismutsulfomolybdat. $Bi_2(MoS_4)_3$: 1042.
D. Wismutpersulfomolybdat: 1042.

Wismut und Uran: 1042.

Wismut und Vanadin: 1042.

Wismut und Mangan: 1043.

Wismut und Arsen.
A. Wismutarsen: 1043.
B. Wismutarsenit. $BiAsO_3,5H_2O$: 1043.
C. Wismutarsenate.
a) Basisches.
α) $4Bi_2O_3,As_2O_5$: 1043.
β) $3Bi_2O_3,As_2O_5,2H_2O$: 1043.
γ) $5Bi_2O_3,2As_2O_5,8H_2O$: 1044.
b) Normales. $BiAsO_4$.
α) Wasserfrei: 1044.
β) Mit 1/2 Mol. H_2O: 1044.
D. Wismutpyrosulfarsenit. $B_4(As_2S_5)_3$: 1044.
E. Wismutpyrosulfarsenat. $Bi_4(As_2S_7)_3$: 1044.
F. Uranylwismutarsenat: 1045.

Wismut und Antimon.
A. Wismutantimon: 1045.
B. Wismutantimonate.
a) Bismutylorthoantimonat. $(BiO)_3SbO_4$, $^1/_2H_2O$: 1045.
b) Wismutorthoantimonat. $BiSbO_4,H_2O$: 1046.
C. Wismutsulfantimonat: 1046.
D. Ueber die Schmelzkurve von $BiS-Sb_2S_3$-Gemischen: 1046.
E. $(NH_4)J,(Bi,Sb)J_3,2H_2O$: 1046.
F. $NaJ,(Bi,Sb)J_3,H_2O$: 1046.

Wismut und Tellur.
A. Wismuttritellurid. Bi_2Te_3: 1046.
B. Wismutsulfotellurid. Bi_2Te_2S: 1046.
C. Bismutyltellurat. $(BiO)_2TeO_4$, nH_2O: 1047.
D. Wismutsulfotellurit: 1047.

Ergänzungen und Berichtigungen.

Radioaktive Stoffe: 1048. — Vanadin: 1084. — Mangan: 1105. — Arsen: 1121. — Antimon: 1127. — Tellur, Wismut: 1135.



RADIOAKTIVE STOFFE.

Inhalt. I. *Ueberblick* [Geschichte, Vorkommen, Strahlung und Emanation, Meßmethoden, Theorie]. II. *Uran.* III. *Thorium.* IV. *Radium.* V. *Polonium.* VI. *Radiotellur.* VII. *Radioblei.* VIII. *Aktinium* und *Emanium.* IX. *Radioaktivität der Atmosphäre, der natürlichen Wässer und des Erdbodens.*

Grundlegende zusammenfassende Arbeiten:

H. Becquerel: *Recherches sur une propriété nouvelle de la matière.* Paris 1903. Firmin-Didot et Cie.

S. Curie: *Recherches sur les substances radioaktives. Thèse présentée à la faculté des Sciences de Paris.* Gauthiers-Villars. Paris 1903. Deutsch von W. Kaufmann. *Braunschweig.* Vieweg 1904 (III. Auflage).

F. Giesel: *Ueber radioaktive Substanzen.* F. Enke. Stuttgart 1902.

E. Rutherford: *Radio-Aktivity,* Cambridge 1904.

F. Soddy: *Radio-Aktivity. An elementary treatise from the stand point of the disintegration theory. London, The Elektrician* 1904. Deutsch von G. Siebert. J. A. Barth. Leipzig.

K. Hofmann: *Die radioaktiven Stoffe nach dem neuesten Stande der wissenschaftlichen Erkenntnis.* Leipzig. J. A. Barth. 1904. (II. Auflage.)

F. Soddy: *The evolution of matter as revealed by the radio aktive elements.* London 1904. Deutsch von G. Siebert. Bei J. A. Barth. Leipzig 1904.

Abschnitt I. Ueberblick.

A. Geschichtliches.

Die Entdeckung der Röntgenstrahlen gab den Anstoß zur Entdeckung der „Becquerelstrahlen“: Von der Vermutung H. Poincarés (*Revue générale des Sciences,* 30. Jan. 1896) ausgehend, daß die Emission der Röntgenstrahlen als notwendige Begleiterscheinung der Fluoreszenz aufzufassen sei, konstatierten Henry (*Compt. rend.* **122**, (1896) 312), Troost (*Compt. rend.* **122**, (1896) 564), daß phosphoreszierendes Zinksulfid, Niewenglowski (*Compt. rend.* **122**, (1896) 386), daß belichtetes Calciumsulfid die Fähigkeit besitzt, durch schwarzes Papier hindurch kräftige photographische Wirkungen hervorzurufen. Während dieser Befund von anderer Seite nicht bestätigt werden konnte (Curie, *Dissert.* p. 3), zeigte H. Becquerel (*Compt. rend.* **122**, (1896) 420, 501, 559, 689, 762, 1086), daß Uransalze, falls sie belichtet oder durch X-Strahlen zum Phosphoreszieren erregt sind, starke Wirkung durch schwarzes Papier hindurch ausüben, daß diese Strahlung durch dünne Metallschirme hindurch geht und die Luft, welche sie durchsetzt, leitend macht. Es ergab sich jedoch bald, daß das Phänomen in keinem Zusammenhang mit der Fluoreszenz steht, sondern daß Uranverbb., auch wenn sie monatelang vor Licht geschützt werden, jahrelang fortfahren, die gleichen Wirkungen zu zeigen, daß metallisches Uran, welches überhaupt nicht fluoresziert, ferner uranhaltige Mineralien, dauernd und konstant Strahlen aussenden. Becquerel's Angaben wurden alsbald bestätigt durch P. Spies (*Ber. Phys. Ges.* **15**, (1896) 102), durch J. Elster u. H. Geitel (*10. Jahresber. Naturw. Braunschweig* (1897)), sowie durch Miethe

(*Intern. photogr. Monatsschr. f. Medizin* **4**, (1897) 63). — Ferner konstatierten gleichzeitig G. C. Schmidt (*Ann. Phys.* **65**, (1898) 141; *Compt. rend.* **126**, (1898) 1264) sowie S. Curie (*Compt. rend.* **126**, (1898) 1101), daß dem Thorium und seinen Verbb. in gleicher Weise die Fähigkeit zukommt, spontan und dauernd Strahlen auszusenden. Diese von „selbst strahlenden" Substanzen ausgehenden Strahlen werden Becquerelstrahlen, die Substanzen selbst, welche diese Becquerelstrahlen aussenden, radioaktive Stoffe genannt. Der Entdeckung der Radioaktivität des Urans und der Thoriums ist die Abscheidung einer ganzen Reihe von neuen radioaktiven Elementen gefolgt: Radium, Polonium, Radiotellur, Radioblei, Aktinium, Emanium. Radioblei, Polonium, Radiotellur sind Umwandlungsformen des Radiums, die beiden letzteren sind identisch; Aktinium ist sehr wahrscheinlich eine Umwandlungsform des Emaniums. Vgl. S. 40 u. ff.

B. Vorkommen der radioaktiven Stoffe.

Mineralien, die sich radioaktiv erweisen, enthalten Uran oder Thorium, resp. beide Elemente; das Vorkommen der radioaktiven Stoffe fällt daher mit dem der Uran- bez. Thormineralien zusammen. (Dieser Satz erfährt eine gewisse Einschränkung, siehe unten.) Von S. Curie (*Dissert.* S. 15) sind eine große Zahl von Gesteinen und Mineralien auf Radioaktivität untersucht worden, ferner alle Metalle und Nichtmetalle, die leicht erhältlich sind, so wie: Gallium, Germanium, Neodym, Praseodym, Niobium, Skandium, Gadolinium, Erbium, Samarium, Rubidium. Innerhalb der Empfindlichkeitsgrenze des Apparates erwiesen sich, außer Ur und Th, keiner der Stoffe als radioaktiv. (Das Ionisationsvermögen des weißen, feuchten P ist nicht als „Radioaktivität" dieses Elementes anzusehen, s. S. 9). — Tabellarische Zusammenstellung von radioaktiven Mineralien, gemessen durch den Sättigungsstrom: (S. Meßmethoden S. 6) nach S. Curie (*Dissert.* 16).

	i. 10^{11}		i. 10^{11}
Metallisches Uran	2.3	Verschiedene Thorite	1.3 1.4
Pechblende aus Johanngeorgenstadt	8.3	Orangit	2.0
Pechblende aus Joachimsthal	7.0	Monazit	0.5
„ „ Pzibram	6.5	Xenotim	0.03
„ „ Cornwall	1.6	Aeschynit	0.7
Clevëit	1.4	Fergusonit (2 Proben)	0.4 0.1
Chalcolit	5.2	Samarskit	1.1
Autunit	2.7	Niobit (2 Proben)	0.1 0.3
Verschiedene Thorite	0.1 0.3 0.7	Tantalit	0.02
		Carnotit	6.2

Die Radioaktivität von Mineralien wurden ferner untersucht von: Afanassiew (*J. russ. phys. chem. Ges.* **32**. (1900) 103); W. Crookes (*Lond. R. Soc. Proc.* **66**, (1900) 411); W. G. Levison (*Americ. New.-York Akad. of Science* **12**, (1900) 628); R. J. Strutt (*Jahrb. für Radioaktivität* **1**, (1904) 12; *Lond. R. Soc. Proc.* **73**, 191; **76**, (1905) 88, 312); F. Pisani (*Bull. soc. franc. Min.* **27**, (1904) 58); G. Bardet (*Bull. soc. franc. Min.* **27**, (1904) 63); F. Kohlbeck u. P. Uhlich (*Centralbl. Min. und Geol.* (1904) 206); J. Stěp u. F. Becke *Wien. Akad. Ber.* **113**, (1904) 585); E. Dubois (*Rev. gen. de Chim. pur et appl.* **8**, 131); Suess, Becke u. Exner (*Wien. Anz.* **62**, (1904)); A. H. Philips (*Proc. Americ. Phil. Soc.* **43**, (1904) 57); L. Haitinger u. K. Peters (*Wien. Akad. Ber.* **113**, (1904) 569); Ch. D. Wallcott (*Chem. N.* **89**, (1904) 270); B. B. Boltwood (*Sill. Amer. J.* [4] **18**, 97; *Phil. Mag.* [6] **9**, (1905) 599); Mawson u. Laby (*Chem. N.* **19**, (1905) 401); Cousens (*Chemikerzeit.* (1905) 1065). — Vgl. ferner Vorkommen von Radium S. 17, sowie Radioaktivität des Erdbodens S. 50.

Nach neueren Untersuchungen (S. Radioaktivität des Erdbodens S. 50) sind radioaktive Elemente in wechselnden Verhältnissen in der ganzen Erdrinde verbreitet und es ist wahrscheinlich, daß im Erdinnern diese in noch größeren Mengen enthalten sind. — Die Frage, ob die Radioaktivität eine Eigenschaft ist, die allen Körpern in gewissem Grade zukommt, läßt sich zurzeit noch nicht mit Sicherheit beantworten. Vgl. hier-

zu: H. E. Armstrong (*Nat.* **67**, (1903) 414); E. F. Burton (*Phys. Zeitschr.* **5**, (1904) 444; *Science* 19, (1904) 337); Campbell (*Phil. Mag.* 9, (1905) 531); Cooke (*Phil. Mag.* [6] **6**, (1903) 403); J. C. Mc. Lennan u. E. F. Burton (*Phil. Mag.* [6] 5, (1903) 699; **6**, (1903) 343; *Phys. Zeitschr.* **4**, (1903) 553); E. Rutherford (*Nat.* **67**, (1903) 511); R. J. Strutt (*Nat.* **67**, (1903) 369, 439; **73**, (1905) 173; *Phil. Mag.* [6] 5, (1903) 680; 8, (1904) 618); J. J. Thomson (*Nat.* **67**, (1903) 391, 511; **69**, (1904) 454; *Brit. Assoc. Cambridge* (1904)); A. Voller (*Phys. Zeitschr.* **4**, (1903) 666); A. Righi (*Mem. Bolog.* **1**, (1904) 147; *Nuov. Cim.* 9, 1905) 53).

C. Natur der von radioaktiven Stoffen ausgesandten Strahlen.

I. *Allgemeines.* — Es werden drei charakteristische Arten von Strahlen unterschieden: die α-, β- und γ-Strahlen (Rutherford'sche Bezeichnung). Die drei Strahlenarten können von einander teilweise getrennt werden, einerseits indem man sich die Verschiedenheit ihrer Absorption durch Materie zunutze macht oder andererseits indem man ein magnetisches oder elektrisches Feld anwendet. Die α-Strahlen werden bereits durch ein Blatt Papier, eine 0.01 cm starke Aluminiumfolie oder durch wenige cm Luft absorbiert, die β-Strahlen vermögen einige mm Al. zu durchdringen, die Anwesenheit der stark durchdringenden γ-Strahlen kann erst nach dem Passieren von mehreren cm Blei nachgewiesen werden. Die α-Strahlen gleichen den von Goldstein entdeckten Kanalstrahlen, die β-Strahlen sind mit den Kathodenstrahlen identisch, die γ-Strahlen sind den Röntgenstrahlen ähnlich.

Die Eigenschaften und Wirkungen der Becquerelstrahlen entsprechen daher im wesentlichen denen der Kanal-, Kathoden- und Röntgenstrahlen. Als wichtigste Eigenschaft der Becquerelstrahlen ist ihre Fähigkeit, Gase zu ionisieren, anzusehen. — Die verschiedenen Gase werden bei bestimmter Strahlungsintensität um so stärker ionisiert, je größer ihre Dichte ist, R. J. Strutt (*Soc. Proc. R. London* **68**, (1901) 126). — In verschiedenen Gasen werden die Strahlen ungleich absorbiert, die relative Ionisation ist direkt proportional der relativen Absorption (Rutherford). — Die Ionisation wird fast vollständig von den α-Strahlen hervorgerufen. — Die geringste Ionisationswirkung üben die γ-Strahlen aus, die β-Strahlen stehen in der Mitte; das relative Verhältnis für die drei Strahlen ist etwa 10000 : 100 : 1. — Die α-Strahlen des Urans und des Poloniums werden leichter absorbiert, als diejenigen des Thoriums. — Die β-Strahlen des Radiums und Thoriums sind sehr komplex und besitzen daher sehr verschiedenes Durchdringungsvermögen; diejenigen des Urans und des Aktiniums (Th. Godlewski, *Phil. Mag.* [6] **10**, (1905) 35) sind homogen, E. Rutherford u. S. Grier (*Phil. Mag.* [6] **4**, (1902) 315). —

II. *Spezielles.* A) *α-Strahlen.* — Diese bestehen aus positiv geladenen Ionen, welche von radioaktiven Stoffen mit großer Geschwindigkeit fortgeschleudert werden: Hypothese von R. J. Strutt (*Phil. Trans.* **196**, (1901) 525); W. Crookes (*Chem. N.* **85**, (1902) 109). — Für die α-Strahlen des Radiums vermutet von S. Curie (*Compt. rend.* **130**, (1900) 76). — Sie führen eine positive Ladung mit sich, E. Rutherford (*Phil. Mag.* [6] 5, (1903) 177), und werden in einem Magnet- sowie in einem elektrischen Feld im entgegengesetzten Sinne wie die Kathodenstrahlen abgelenkt, E. Rutherford (*Phys. Zeitschr.* **4**, 235 (1902) bestätigt durch H. Becquerel (*Compt. rend.* **136**, (1903) 199, 431); Th. des Coudres (*Phys. Zeitschr.* **4**, (1903) 483).

Die Ablenkung ist auch in sehr starken Feldern nur gering, so daß die α-Strahlen zuerst als nicht ablenkbar angesehen wurden. — Aus der Ablenkung läßt sich die Geschwindigkeit v der fortgeschleuderten Teilchen und das Verhältnis: Elektrische Ladung zur Masse (e/m) berechnen. Des Coudres fand für v (bei Radiumstrahlen) $1.65 . 10^9$ cm/sek. (d. h. ca. $^1/_{20}$ der Lichtgeschwindigkeit), für e/m : 6400; für Wasserstoff bei der Elektrolyse ist e/m = 9650, d. h. die Masse des fortgeschleuderten α-Teilchens ist von Atomgröße. (Nach neueren Messungen von A. St. Mackenzie (*Phil. Mag.* [6] **10**, (1905) 538) ist die Masse eines α-Teilchens etwa 2.2 mal groß wie die eines H-Atoms.) Vgl. ferner Radium S. 22. — Die kinetische Energie eines fortgeschleu-

derten α-Teilchens berechnet sich danach zu $5.9.10^{-6}$ Erg. (E. RUTHERFORD). Vgl. auch Wärmeentw. des Radiums (S. 22), sowie α-Strahlen des Radiums.

Die α-Strahlen sind den Kanalstrahlen durchaus analog, letztere besitzen jedoch geringere Geschwindigkeit. — Ueber das Verhalten der Kanalstrahlen vgl. besonders: W. WIEN (*Ann. Phys.* **65**, (1898) 440; [4] **5**, (1901) 421; **8**, 244; **9**, (1902) 660; **13**, (1904) 669).

Absorption und Ionisation. — Feste Körper und Fll. können von α-Strahlen nur in äußerst dünnen Schichten durchdrungen werden; ein Al-Blatt von 0.0005 cm Dicke reduziert die Intensität (gemessen durch den Sättigungsstrom) auf den halben Betrag, E. RUTHERFORD (*Phys. Zeitschr.* **4**, (1902) 325). — In Gasen vermögen sich α-Strahlen nur wenige cm von der Strahlenquelle zu entfernen; die Ionisation ist am größten in der Nähe des aktiven Präparates und nimmt mit der Entfernung sehr schnell ab, E. RUTHERFORD u. S. G. GRIER (*Phys. Zeitschr.* **3**, (1902) 385); RUTHERFORD u. BROOKS (*Phil. Mag.* **4**, (1902) 4); CURIE (*Dissert.* S. 62). — Das Durchdringungsvermögen der α-Strahlen verschiedener aktiver Elemente ist verschieden, E. RUTHERFORD u. BROOKS, jedoch für verschiedene Verbb. des gleichen Elementes gleich groß, E. RUTHERFORD (*Phil. Mag.* [5] **47**, (1899) 109); RUTHERFORD u. OWENS (*Canada Trans.* [2] **5**, (1899) 9). — Die Absorption ist in verschiedenen Medien ungefähr der Dichte proportional; in Gasen besteht Proportionalität zwischen Absorption und Druck. — Wird die gesamte α-Strahlung absorbiert, so liefern alle Gase den gleichen Sättigungsstrom, E. RUTHERFORD (1899), ferner C. BÖHM-WENDT (*Phys. Zeitschr.* **5**, (1904) 509); J. J. THOMSON (*Proc. Cambr. Phil. Soc.* **13**, (1904) 49).

B) *β-Strahlen.* — Die β-Strahlen werden aus elektrisch geladenen Teilchen (Elektronen) gebildet, welche von radioaktiven Stoffen mit an Lichtgeschwindigkeit grenzenden Geschwindigkeiten fortgeschleudert werden. — Sie führen eine negative Ladung mit sich, P. u. S. CURIE (*Compt. rend.* **130**, (1900) 647) und werden durch ein Magnetfeld abgelenkt; die Ablenkungsrichtung ist die gleiche wie bei Kathodenstrahlen, F. GIESEL (*Ann. Phys.* **69**, (1899) 831); ST. MEYER u. E. VON SCHWEIDLER (*Phys. Zeitschr.* **1**, (1899) 90); H. BECQUEREL (*Compt. rend.* **129**, (1899) 996). Ein elektrisches Feld lenkt die β-Strahlen gleichfalls ab, H. BECQUEREL (*Compt. rend.* **130**, (1900) 819); E. DORN (*Verh. Naturf. Ges. Halle* **22**, (1900) 44). β-Strahlen verhalten sich durchaus wie Kathodenstrahlen.

Wird Radium verwendet, so erfolgt im Magnetfeld eine kontinuierliche spektrale Zerlegung der β-Strahlung; danach besteht das von dieser Strahlungsquelle ausgehende Strahlenbündel aus einer unendlichen Zahl von verschieden ablenkbaren Strahlen. Am wenigsten werden die durchdringendsten Strahlen abgelenkt, H. BECQUEREL (**130**, (1900) 206, 372, 810). Bezeichnet e die elektrische Ladung, m die Masse, v die Geschwindigkeit eines fortgeschleuderten β-Teilchens, so berechnet sich e/m zu etwa 10^7 e-m.Einheiten, v zu etwa $1.6.10^{10}$ cm/sek, H. BECQUEREL; im Falle der Elektrolyse ist für Wasserstoff e/m = 9650. Da jedes der bewegten Teilchen, aus denen der Strahl besteht, eine Ladung e besitzt, die gleich ist derjenigen, die ein Wasserstoffatom bei der Elektrolyse transportiert (= 3.10^{-10} e-s. Einheiten), (J. J. THOMSON (*Phil. Mag.* [5] **46**, (1898) 528), so ist die Masse eines fortgeschleuderten β-Teilchens etwa 2000 mal kleiner als die eines Wasserstoffatoms. — Die β-Strahlen des Radiums bestehen aus Elektronen (Das elektrische Elementarquantum e wird nach G. J. STONEY (*Trans. Roy. Dublin Soc.* [2] **4**, (1891) 563 als Elektron bezeichnet) sehr verschiedener Geschwindigkeit: bei den langsamsten stimmt das Verhältnis e/m mit dem für Kathodenstrahlen erhaltenen ($1.865.10^7$) überein, mit zunehmender Geschwindigkeit nimmt das Verhältnis e/m immer mehr ab (für die schnellsten Strahlen ist v etwa $2.9.10^{10}$ und e/m = $0.69.10^7$) d. h. die Masse m nimmt mit zunehmender Geschwindigkeit immer mehr zu (scheinbare oder elektromagnetische Masse des Elektrons), W. KAUFMANN (*Phys. Zeitschr.* **2**, (1901) 602; 73. *Naturf. Vers. Hamburg* (1901); *Götting. Nachr.* **5**, (1901), (1902) 143; *Ann. Phys.* [4] **19**, (1906) 487); ABRAHAM (*Götting. Nachr.* Heft 1 (1902); 74. *Naturf. Vers. Karlsbad* (1902)). — Die Elektronentheorie findet sich ausführlich behandelt bei: W. KAUFMANN: Die Entwicklung des Elektronenbegriffs (*Phys. Zeitschr.* **3**, (1901) 9); — W. WIEN: Ueber Elektronen (*Naturf. Vers. Meran* (1905)). — H. BUCHERER: Mathematische

Einführung in die Elektronentheorie, Leipzig (1904); — H. A. LORENTZ: Ergebnisse und Probleme der Elektronentheorie, Berlin (1905).

Absorption. — Die Intensität der β-Strahlung des Urans nimmt rasch mit der Dicke der durchstrahlten Substanz ab: ein Al.-Blatt von 0.05 cm Stärke reduziert die Intensität etwa auf den halben Betrag. — In verschiedenartigen Materialien erfolgt die Absorption ungefähr proportional der Dichte; bei Metallen tritt — mit Ausnahme von Zinn — ein Anwachsen des Verhältnisses: Absorption zu Dichte ein, E. RUTHERFORD (*Radio-Aktivity.* **114**, (1904)); R. J. STRUTT (*Nat.* **61**, (1900) 539). — Bei Radium fällt die Absorption um so geringer aus, je größer die Geschwindigkeit des β-Teilchens ist. Der Absorptionsindex eines Strahlenbündels kann danach um so kleiner sein, je größer die Schichtdicke ist, ST. MEYER u. E. v. SCHWEIDLER (*Phys. Zeitschr.* **1**, (1900) 90, 113, 209).

Langsame β-Strahlen. — Nach neueren Untersuchungen von J. J. THOMSON (*Cambr. Proc.* **13**, (1905) 49; *Nat.* **71**, (1905) 438) senden auch solche aktive Substanzen, welche bis vor kurzem als ausschließlich α-strahlend angesehen wurden (Polonium, Radiotellur, die Emanationen usw.), β-Strahlen aus. Diese Kathodenstrahlen unterscheiden sich von den gewöhnlichen β-Strahlen nur durch ihre geringe Geschwindigkeit und ihr geringes Durchdringungsvermögen; die Geschwindigkeit derselben ist etwa von der Größenordnung, wie die der Korpuskeln, welche belichtete Metalle aussenden. — Nach P. EWERS (*Phys. Zeitschr.* **7**, (1906) 148) ist hier $v = 3.25.10^8$ cm/sek.; e/m $= 1.48.10^7$. —

C) *γ-Strahlen.* — Diese besitzen ein sehr großes Durchdringungsvermögen; eine etwa 8 cm Al.-Platte reduziert die γ-Intensität auf den halben Betrag, E. RUTHERFORD (*Phys. Zeitschr.* **4**, (1902) 325). — Das Durchdringungsvermögen der γ-Strahlen von Uran, Thorium, Radium ist ungefähr gleich groß und — bezogen auf Glas gleicher Stärke — etwa 160-mal größer als das der β-Strahlen des Urans, E. RUTHERFORD (*Phys. Z.* **4**, (1902) 517). — γ-Strahlen erfahren im Magnet- und elektrischen Feld keine nachweisbare Ablenkung, VILLARD (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1110, 1178); H. BECQUEREL (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1154). — Die Strahlen erregen den Baryumplatincyanürschirm; mehrere cm starke Metallplatten schwächen die Wirkungen nur wenig ab. In Gasen wird Ionisation hervorgerufen, E. RUTHERFORD (*Phys. Zeitschr.* **3**, (1902) 517; R. J. STRUTT (*London R. Soc. Proc.* **72**, (1903) 208); A. S. EVE (*Nat.* **69**, (1904) 436); R. K. MC. CLUNG (*Nat.* **69**, (1904) 962). Die γ-Strahlen verhalten sich wie Röntgenstrahlen von großem Penetrationsvermögen, (VILLARD). — Wahrscheinlich treten β- und γ-Strahlen stets gemeinsam auf. — Die Ansichten über die Natur der γ-Strahlen sind noch geteilt; nach F. PASCHEN (*Phys. Zeitschr.* **5**, (1904) 563) sind dieselben schwer ablenkbare und stark durchdringende Kathodenstrahlen, vgl. hierzu: MC. CLELLAND (*Phil. Mag.* [6] **7**, (1904) 355); J. J. THOMSON (*Proc. Cambr. Phil. Soc.* **13**, 121); E. RUTHERFORD u. H. P. BARNES (*Nat.* **71**, (1904) 151); F. PASCHEN (*Phys. Zeitschr.* **6**, (1905) 97). —

D. *Sekundärstrahlen.* — Fallen Becquerelstrahlen auf ponderable Körper (Metalle usw.), so vermögen die getroffenen Stellen gleichfalls Strahlen auszusenden. Diese Sekundärstrahlen können beim Auftreffen auf feste Körper wiederum Strahlen hervorrufen: Tertiärstrahlen, usw. — Der Charakter der Sekundärstrahlung ist je nach der speziellen Art der erregenden Becquerelstrahlung (α-, β-, γ-Strahlen) verschieden. Von den α-Strahlen ausgelöste Strahlen sind photographisch nur schwach wirksam, jene von β- und γ-Strahlen stark (Auftreten von diffusen Rändern bei Radiographien), H. BECQUEREL (*Compt. rend.* **128**, (1899) 774; **130**, (1900) 881; **132**, (1901) 734, 1286; **136**, (1903) 977; *Phys. Zeitschr.* **5**, (1904) 561); vgl. ferner: S. CURIE (*Dissert.* **74**, (1904)); L. R. WILBERFORCE (*Nat.* **69**, (1903) 198); F. PASCHEN (*Phys. Zeitschr.* **5**, (1904) 502); A. L. EVE (*Phil. Mag.* [6] **8**, (1904) 669; *Nat.* **70**, (1904) 454); A. RIGHI (*Akad. dei Lincei*

Rend. [5] **14**, (I.) 556); J. S. DAVIS (*Nat.* **69**, (1904) 489); J. A. MC. CLELLAND (*Phil. Mag.* [6] **9**, (1905) 230; *Nat.* **71**, (1905) 390); H. F. DAWES (*Phys. Rev.* **20**, (1905) 182); G. KUČERA (*Ann. Phys.* [4] **18**, (1905) 974). —

D. Emanation und induzierte Radioaktivität.

Einige radioaktive Substanzen: Radium, Thorium, Aktinium (vgl. diese) geben außer der Emission von Strahlungen mit geradliniger Fortpflanzung noch ein radioaktives Agens ab, das in seinen Wirkungen jenen Strahlen ähnlich ist (elektrisierte Körper entladet, Gase ionisiert etc.), jedoch die Eigenschaften eines Gases besitzt und nach seinen chemischen Eigenschaften in die Argonreihe gehört, die Emanation (RUTHERFORD). Die Oberfläche irgend einer Materie, die mit der Emanation in Berührung gebracht wird, bekleidet sich mit einer unsichtbaren Schicht von radioaktiver Materie und erhält dadurch die Fähigkeit, gleichfalls radioaktive Wirkungen zu zeigen: Induzierte Radioaktivität (P. u. S. CURIE). Wird ein Metall negativ geladen, so wandert die α-strahlende Emanation nach diesem hin und kann dadurch konzentriert werden; der Niederschlag verhält sich wie ein fester Körper, er kann durch starke Säuren aufgelöst, er kann wieder ausgefällt und durch hohe Temperaturen verflüchtigt werden. Emanation und induzierte Radioaktivität sind temporär aktiv; betreffs der hierfür gültigen Gesetze siehe: Theorie, S. 8.

Energie der Strahlung. — 1 g Uran sendet nach E. RUTHERFORD pro Sekunde 70000 (= N) α-Partikel aus; die von den α-Teilchen des Urans mitgeführte Energie (E) beträgt pro Stunde $3.5.10^{-5}$ gr Kal., die gleichen Zahlen gelten für Thorium. Für Radium sind N und E: 10^{11} resp. 50 Kal. Der in Form von β- und γ-Strahlen fortgeführte Energiebetrag macht wahrscheinlich nicht mehr als 1 % der obigen Werte aus, E. RUTHERFORD (*Radio-Aktivity* **158**, (1904); vgl. ferner W. WIEN (*Phys. Zeitschr.* **4**, (1903) 624, 688); J. STARK (*Jahrb. f. Radioaktivität.* **1**, (1904) 1).

E. Meßmethoden.

I. *Photographische Methode.* — Radioaktive Körper wirken auf die photographische Platte ein; bei sorgfältigem Ausschluß von allen Nebenwirkungen können auch minimale Aktivitäten erkannt werden. —

II. *Phosphoreszenzmethode.* — Stark radioaktive Substanzen vermögen Phosphoreszenz zu erregen (vgl. besonders S. 27); zum Nachweis von α-Strahlen ist Sidotblende geeignet, zum Nachweis von β-Strahlender Baryumplatincyanürschirm. —

Beide Methoden (I und II) sind keine absolut sicheren Reagentien auf Radioaktivität; zum genauen quantitativen Nachweis kann allein verwendet werden:

III. *Elektrische Methode.* — Beruht auf der ionisierenden Wirkung der Strahlen aktiver Körper. Bringt man einen radioaktiven Körper mit einem Gase in Berührung, welches den Zwischenraum zwischen zwei voneinander isolierten elektrischen Leitern verschiedenen Potentials erfüllt, so bildet sich durch das Gas hindurch ein elektrischer Strom aus: in dem Gase werden durch die radioaktive Strahlung Ionen, frei bewegliche geladene Teilchen, gebildet. Die Intensität des gebildeten Stromes liefert einen Maßstab für die Stärke (Aktivität) der aktiven Substanz; wichtigste Be-

dingung für Proportionalität beider Beträge ist hierbei, daß Sättigungsstrom herrscht. Dieser Zustand ist erreicht, wenn bei Erhöhung der angelegten Spannungsdifferenz an den Elektroden keine Vergrößerung der Stromstärke mehr eintritt, in diesem Falle werden alle gebildeten Ionen zur Ausbildung des Stromes verbraucht. Die Strommessung geschieht meist auf elektrostatischem Wege, indem man die Geschwindigkeit bestimmt, mit der sich die Spannungsdifferenz zwischen den beiden durch das ionisierte Luftquantum getrennten Elektroden ändert. —

Zur Entscheidung, ob leicht absorbierbare (α-)Strahlen oder durchdringende (β-, γ-)Strahlen vorhanden sind, wird die aktive Substanz mit Al-folie, resp. mit einer etwa 2 cm starken Bleiplatte bedeckt. — Zur Feststellung, ob eine Substanz Emanation abgibt, wird durch die Lsg., in welcher der aktive Körper gelöst ist, Luft gesaugt und am Elektrometer untersucht, ob letztere stärker ionisiert ist, als normale; ist die Substanz fest, so wird sie erhitzt und die Ionisation der darüber hinweggeleiteten Luft festgestellt. — (Vgl. auch Aktivität des Erdbodens S. 50.)

Um die Natur des radiaktiven Bestandteiles in einem aktiven Mineral zu ermitteln, ist es von Vorteil (R. J. Strutt) das rohe Mineral zu erhitzen und den Betrag des Abklingens der von ihm abgegebenen Emanation zu bestimmen; jede Emanation hat eine charakteristische Abklingungskonstante, durch deren Bestimmung sie identifiziert werden kann. Die Methode ist unbrauchbar zur Untersuchung auf die An- oder Abwesenheit solcher radioaktiver Elemente, die (wie Uran) keine Emanation abgeben. So fand R. J. Strutt (*Jahrbuch Radioaktivität* **1**, (1904) 14):

Mineral	Fundort	Zerstreuung für 100 g:	Tage, während welcher die Emanation auf den halben Anfangswert sinkt:	
Samarskit	N. Carolina, U. S. A.	103 000	3.48	Radium-emanation
Fergusonit	Norwegen (?)	61 000	3.80	
Pechblende	Cornwall	29 800	3.50	
Malacon	Hitheroe, Norweg.	7 200	3.81	
Monazit	Norwegen	4 000	3.50	
"	N. Carolina	45	3.81	
"	Brasilien	24	3.80	
Zirkon	N. Carolina	41	4.05	

Empfindlichkeit der elektrischen Methode. — Ein empfindliches Elektrometer zeigt noch die Ggw. von Radium an, wenn das Präparat $^1/_{10000}$ der Aktivität des Urans besitzt; der spektroskopische Nachweis von Radium kann erst in einem Präparat gegeben werden, wenn dasselbe eine 50 fach stärkere Aktivität als Uran besitzt: zum Nachweis von Radium übertrifft danach die elektrische Methode die spektroskopische etwa um das 500 000 fache.

Diejenigen Strahlen, welche elektrisch sehr wirksam sind, beeinflussen die photographische Platte nur in sehr geringem Maße; die α-Strahlen des Urans sind photographisch ganz unwirksam: die photographische Wirkung von Radium, Thorium, Uran rührt vorzüglich von den β-Strahlen her.

IV. ***Masseinheiten.*** — Die Aktivität einer Substanz — gemessen durch ihren Sättigungsstrom (s. o.) — wird meist mit einer gleich dicken und gleich großen Schicht einer chemisch wohldefinierten Uranverbindung verglichen; über hierbei auftretende Fehlerquellen vgl. G. von dem Borne (*Habilitationsschr. Breslau* (1905)). — H. Becquerel reduziert noch auf die wahre Oberfläche, indem er die

Rauheit der Oberfläche berücksichtigt (*Recherches sur une propriété nouvelle de la matière, Paris,* (1903) S. 103). Als Vergleichssubstanzen werden meist verwendet Uranylkaliumsulfat (Elster u. Geitel), Uranylnitrat. — St. Meyer u. E. v. Schweidler (*Wien. Akad. Ber.* **113**, (II[a]), (1904) 1079) schlagen als Standard für Aktivitätsmessungen gesättigte Uranylnitratlsg. vor. — Handelt es sich um die Ggw. von Emanation (Quellgase, Gewässer (Vgl. Radioaktivität der Atmosphäre und der natürlichen Wässer S. 48), so wird zweckmäßig als Aktivität die Stärke desjenigen Sättigungsstromes bezeichnet, den ein l. Gas oder ein l. W. hervorzubringen vermag. H. Mache (*Wien. Akad. Ber.* **113**, IIa, (1904) 1329). —

F. Theorie der Radioaktivität.

Zur Erklärung derselben sind solche in großer Zahl aufgestellt worden; vergleiche besonders: H. E. Armstrong (*Lond. R. Soc. Proc.* **70**, (1902) 99); H. E. Armstrong u. F. M. Lowry (*Lond. R. Soc. Proc.* 72, (1903) 258); H. Becquerel (*Compt. rend.* **133**, (1901 979); W. Crookes (*Compt. rend.* **128**, (1899) 176); P. u. S. Curie (*Compt. rend.* **134**, (1902) 85); L. Kelvin (*Phil. Mag.* **7**, (1904) 220); W. Nernst (*Theoretische Chemie, Stuttgart* (1903) 139); J. Perrin (*Revue scientif.* Febr. (1901)); F. Re (*Compt. rend.* **136**, (1903) 1393); E. Rutherford u. F. Soddy (*Phil. Mag.* **4**, (1902) 370, 569; **5**, (1903) 576); R. Schenk (*Berl. Akad. Ber.* **37**, (1904)); J. J. Thomson (*Nat.* **67**, (1903) 601; *Phil. Mag.* **7**, (1904) 237). —

Die herrschende und den Tatsachenkomplex am befriedigendsten darstellende Theorie ist die von E. Rutherford u. F. Soddy aufgestellte Umwandlungs- oder Desaggregationstheorie. — Ausführlich behandelt in: E. Rutherford (*Radio Aktivity, Cambridge* (1904)); ebenda (S. 320) eine Kritik der verschiedenen anderen vorgeschlagenen Theorien.

Nach der Umwandlungstheorie ist das Atom eines radioaktiven Elements ein instabiles System, welches einem selbsttätigen, durch keinerlei chemische oder physikalische Kräfte beeinflußbaren Zerfall unterliegt. Die beständige — anscheinend dem Energiegesetz widersprechende — Energieaussendung der aktiven Körper wird danach aus der inneren Energie gedeckt, die innerhalb des Atoms ihren Sitz hat. Das zerfallende Atom geht aus seinem Urzustand nicht durch eine einzige Umwandlung in seinen Endzustand über, vielmehr vollzieht sich die Umwandlung schrittweise, so daß sich bestimmte, wohl definierbare Zwischenstadien unterscheiden lassen. Dadurch wird es möglich, die verschiedenen Umwandlungsprodukte (Uebergangselemente) auf ihr chemisches und physikalisches Verhalten hin zu untersuchen. Jedes der gebildeten Produkte wandelt sich wiederum nach einem bestimmten Gesetz um und besitzt danach nur eine begrenzte Lebensdauer. Die Menge eines jeden Produktes erreicht einen Maximalwert, wenn der Betrag der Neubildung gerade dem Betrage der Umwandlung gleich ist. Der relative Betrag jedes vorhandenen Produktes ist im Zustand des radioaktiven Gleichgewichtes direkt proportional der ungefähren Lebensdauer dieses Produktes. Da letztere im allgemeinen klein ist, so können sich größere Mengen nicht ansammeln und die Verwendung direkter chemischer Methoden ist meist nicht möglich; an deren Stelle tritt als charakteristisches Unterscheidungsmerkmal der verschiedenen Umwandlungsformen ihre Umwandlungsgeschwindigkeit, resp. ihre „Mittlere Lebensdauer". Einen relativen Maßstab wiederum für die Geschwindigkeit der Umwandlung liefern die Strahlen, welche den Zerfall der Atome begleiten, resp. die Wirkungen (Ionisation von Gasen), welche durch erstere hervorgerufen werden (Aktivität). Der jeweilige Betrag der Umwandlung, die „Wandlungsstärke" (J. Stark) ist der noch nicht umgewandelten Menge proportional; bedeutet N_0 die anfängliche Zahl der umwandlungsfähigen Atome, so ist die Zahl N_t der nach der Zeit t noch unveränderten Atome gegeben durch $N_t = N_0 . e^{-\lambda t}$, wo λ eine numerische Konstante ist: „Radioaktivitäts- oder Umwandlungskonstante". Bezeichnet man entsprechend mit J_0 die Aktivität zu Beginn der Messung, so ist dieselbe nach der Zeit t: $J_t = J_0 . e^{-\lambda t}$. Den reciproken Wert $\left(\frac{1}{\gamma}\right)$ der Umwandlungskonstanten λ bezeichnet man als „mittlere Lebensdauer"; den Wert $\ln 2 : \lambda$, d. i. die Zeit, innerhalb welcher die Aktivität auf die Hälfte ihres Anfangswertes sinkt, als „Halbierungskonstante". —

Die einfache Exponentialgleichung gilt nur, wenn radioaktive Atome einer einzigen Art vorhanden sind; vollziehen sich in einem radioaktiven Präparat gleichzeitig mehrere Umwandlungen, so setzt sich die beobachtete Aktivität aus mehreren Gliedern zusammen. In diesem Falle ist die Aktivität eine komplizierte Funktion der Zeit. Umgekehrt läßt

sich aus der Gestalt der beobachteten Abklingungskurve auf Neubildung radioaktiver Elemente schließen. — Ueber die exakte Bestimmung der Wandlungskonstanten auf rechnerischem Wege sowie über die hierbei auftretenden Schwierigkeiten s. J. Stark: Gesetz und Konstanten der radioaktiven Umwandlung, (*Jahrb. f. Radioaktivität* **1**, (1904) 1). —

Der Wert der Umwandlungskonstanten λ eines radioaktiven Elementes ist von allen chemischen und physikalischen Einflüssen unabhängig, namentlich erfolgt die Umwandlung unabhängig von der Temperatur. Bildungs- und Umwandlungsprozesse, welche von der Temperatur abhängig sind und durch diese beeinflußt werden, sind nach der Umwandlungstheorie keine radioaktive Vorgänge, desgleichen sind Vorgänge, bei denen Ionen entstehen, nicht notwendig radioaktive, da auch strahlenlose Neubildungen (z. B. Radium D) bekannt sind. Aus diesem Grunde gehört z. B. Ozon [F. Richarz u. R. Schenck (*Ber. Akad. Ber.* (1903) 1102); R. Schenck (*Berl. Akad. Ber.* (1904) 37)]; nicht in die Gruppe der radioaktiven Substanzen; s. J. Stark (*Jahrb. f. Radioaktivität* **1**, (1904) 76). — Die Lebensdauer scheint mit den chemischen Eigenschaften in keinem Zusammenhang zu stehen; nach der Auffassung von R. Lucas (*Phys. Zeitschr.* **7**, (1906) 342) besteht jedoch ein Zusammenhang zwischen der Zerfallsrichtung und der elektrochemischen Spannungsreihe, mit fortschreitendem Zerfall werden elektrochemisch edlere Umwandlungsformen gebildet.

Abschnitt II. **Uranaktivität.**

A. Uran.

Uran und seine Verbb. senden spontan und dauernd Strahlen aus: Uranstrahlen (Becquerelstrahlen). H. Becquerel (*Compt. rend.* **122**, (1896) 420, 501, 559, 689, 762, 1086; **123**, (1896) 855; **124**, (1897) 483, 800; **128**, (1899) 721; **129**, (1899) 996, 1205; **130**, 1583; **131**, (1900) 137; **133**, (1901) 199, 977); **134**, (1902) 208); *Sur le rayonnement de l'uranium et sur diverses propriétés physiques du rayonnement des corps radio-aktifs. Rapp. au congr. intern. de phys.* **3**, (1900) 47—78); *Recherches sur une propriété nouvelle de la matière. Paris* (1903). —

Eigenschaften. — Uranstrahlen schwärzen die photographische Platte, gehen durch dünne Metallschirme, Holz, Kautschuk, ionsieren Gase; sie verbreiten sich geradlinig, H. Becquerel (*Compt. rend.* **130**, (1900) 979, 1154), sie werden weder regulär reflektiert, noch gebrochen, noch sind sie polarisierbar, E. Rutherford (*Phil. Mag.* **47**, (1899) 109). — In übersättigtem Wasserdampf wird Kondensation hervorgerufen, C. T. R. Wilson (*Proc. Cambr. Phil. Soc.* **9**, (1897) 333). Belichtung und Bestrahlung beeinflußt die Strahlung nicht, H. Becquerel (*Compt. rend.* **120**, (1899) 501); Elster u. Geitel (*Ann. Phys.* **69**, (1899) 83). Die Strahlung des Urans scheint selbstätig, die Intensität konstant zu sein. H. Becquerel (*Compt. rend.* **128**, (1899) 771) bewahrte jahrelang Uran in der Dunkelheit auf und konnte keine Abnahme der Wirkung auf die photographische Platte feststellen. — Die Wirkung der Uranstrahlung auf die photographische Platte rührt von der β- (γ-)Strahlung her, F. Soddy (*Chem. Soc. J.* **81**, (1902) 860; *Chem. N.* **85**, 262; **86** (1902) 199). —

Die *Gesamtstrahlung* besteht aus einem leicht absorbierbaren Teil (α-) und aus einem magnetisch leicht ablenkbaren, durchdringenden Anteil (β-Strahlung). — Die gleichzeitig mit der β-Strahlung auftretende γ-Strahlung ist nur minimal, E. Rutherford (*Phys. Zeitschr.* **3**, (1902) 22). — Die β-Strahlung ist homogen; der von einem Al.Blatt von 0.01 mm durchgelassene Bruchteil der Strahlung ist bei den verschiedenen Uranverbb. konstant, ca 0.2, S. Curie (*Dissert.* S. 13). —

Sämtliche Verbb. des Urans sind radioaktiv, die Stärke der Strahlung einer Uranverbindung ist proportional der Menge des in ihr enthaltenen Urans. — Die Radioaktivität ist somit eine atomistische Eigenschaft des Urans, welche sich unverändert erhält, wenn das Atom desselben mit Atomen einer anderen chemischen Spezies in Verb. tritt. — Vgl. auch Geschichtliches über Radium S. 17. — S. Curie (*Dissert.* S. 11) bedeckte die eine

Kondensatorplatte (jede hatte 8 cm Durchmesser, der gegenseitige Abstand betrug 3 cm) mit verschiedenen Uranverbb. und erhielt für den jeweiligen Sättigungsstrom (i) nachfolgende Werte:

	i	
Metalisches Uran (etwas kohlehaltig)	2.3×10^{-11}	Ampères
Schwarzes Uranoxyd, U_2O_5	2.6	" "
Grünes Uranoxyd U_3O_4	1 8	" "
Urantrioxydhydrat	0.6	" "
Uranosulfat	0.7	" "
Uranylkaliumsulfat	0.7	" "
Uranylnitrat	0.7	" "
Uranylkupferphosphat	0.9	" "
Uranylsulfat	1.2	" "
Kaliumuranat	1.2	" "
Natriumuranat	1.2	" "
Ammoniumuranat	1.3	" "

Die Dicke der angrenzenden Schicht ist von geringerem Einfluß (im Gegensatz zu Th-Verbb.! vgl. S. 12.) —

Uranylnitratlsg., welche bei Zimmertemperatur nahezu gesättigt ist (spez. Gew. 1.652), besitzt die Aktivität 0.23, bezogen auf metallisches Uran (absolut: 88.10^{-15} Amp., qcm); mit wachsender Konz. nimmt die Aktivität zu; bei Schichtdicken von ein cm aufwärts ist die Strahlung von der Schichtdicke unabhängig; zwischen Oberflächengröße und Aktivität besteht Proportionalität, St. Meyer u. E. v. Schweidler (*Wien. Akad. Ber.* **113**, (1904) (II_a), 1057).

Die Intensität der Strahlung variiert wenig mit der Temperatur, C. Rutherford (*Phil. Mag.* **47**, (1899) 109); H. Becquerel (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1587; **131**, (1900) 137). — A. Becquerel (*Compt. rend.* **133**, (1901) 199) konstatierte, daß die Strahlung beim Sdp. der fl. Luft unverändert bestehen bleibt und den gleichen Wert wie bei Zimmertemperatur besitzt. St. Meyer u. E. v. Schweidler (*Wien. Akad. Ber.* **113**, (1904) (II a), 789) ermitteln für Uran, Uranouranioxyd, Uranylnitrat, daß mäßige (bis zu 200°), bisweilen sogar geringe Erwärmung (um 20° bis 40°) der Substanz oder ihrer Umgebung eine Verringerung des Entladungsstromes herbeiführen. Bei allmählicher Abkühlung wird der Normalzustand wieder erreicht, manchmal etwas überschritten; die Wirkung auf den durchdringenderen Teil (β-) der Strahlung ist wesentlich stärker als auf den leicht absorbierbaren. —

Bei den aus wss. Lsgg. frisch gebildeten Uranylnitratkristallen treten spontane Strahlungsänderungen, insbesondere der β-Strahlung auf. (Minimum in ca. 4 Tagen und allmähliches Wiederansteigen), St. Meyer u. E. v. Schweidler (*Wien. Akad. Ber.* **113**, (1904) (II a) 1079).

Die Ionisierung von Gasen wird vorzugsweise von der α-Strahlung bewirkt. — Das Verhältnis der ionisierenden Kraft der β-Strahlen zu derjenigen der α-Strahlen ist etwa 0.0074 zu 1. — Die ionisierende Kraft der α-Strahlen bei gegebener Substanzmenge hängt von der Verteilung ab; bei zunehmender Dicke der radioaktiven Schicht nähert sich das Verhältnis $\beta : \alpha$ einem Maximum, da die α-Strahlen von der radioaktiven Schicht stärker absorbiert werden als die β-Strahlen, E. Rutherford u. S. G. Grier (*Phil. Mag.* [6] **4**, (1902) 315; *Phys. Zeitschr.* **3**, (1902) 385). — Die Energie der Uranstrahlen ist sehr gering, E. Rutherford berechnet die jährlich von 1 g Uranouranioxyd ausgesandte Energiemenge zu 0.032 Kal. —

Uranylsalze zeigen spontane Lichtentwicklung, H. Becquerel (**138**, (1904) 184). — Nach W. Marckwald (*Ber.* **39**, (1906) 200) wird hier ein Teil der Becquerelstrahlung in Lichtenergie umgewandelt und zwar in umso höherem Grade, je stärker die Salze fluoreszieren; besonders starke Wirkung zeigen gewisse Uranyldoppelsalze namentlich K-, NH_4, Rb-Uranylnitrat, Aethylendiaminium-Doppelnitrat. —

Aeltere Angaben über Uranaktivität finden sich noch bei: J. C. Beattie (*Edinburgh*

R. Soc. Proc. **21**, (1897) 466); KELVIN, J. C. BEATHIE u. M. S. DE SMOLAN (*Edinburgh R. Soc. Proc.* **21**, (1897) 466); P. SPIES (*Ber. Phys. Ges.* **15**, (1896) 101); G. SAGNAC (*J. de phys.* [3] **5**, (1896) 193); S. E. THOMPSON (*Phil. Mag.* [5] **42**, (1896) 103); MIETHE (*Intern. photogr. Monatsschr. f. Med.* **4**, (1897) 63); C. VILLARI (*N. Chim.* [4] **7**, (1898) 46).

B. Uran X.

Uranverbb. enthalten einen aktiven Bestandteil, Uran X, welcher durch chemische und physikalische Methoden abgetrennt werden kann. W. CROOKES (*Lond. R. Soc. Proc.* **66**, (1900) 406). —

Trennungsmethoden. 1) Wird Uranylnitratlsg. mit Ae digeriert, so ist der unl. Anteil viel aktiver als der l. — 2. Wird w. Uranylnitrat mit einem Ueberschuß von Ammoniumkarbonatlsg. behandelt, so ist der entstehende Niederschlag viel aktiver als die gleiche Menge Uran. — 3) Wird Uranylnitratlsg. mit Ba- (Ca-, Sr-, Pb-) Salz gemischt und H_2SO_4 zugesetzt, so reißt das auffallende Sulfat Uran X mit nieder, H. BECQUEREL (*Compt. rend.* **131**, (1900) 137; **133**, (1901) 977). — 4) Aehnlich wie $BaSO_4$ wirken Knochenkohle, F. GIESEL (*Radioaktive Stoffe* S. 8 (1902), Kienruß, H. BECQUEREL (*Compt. rend.* **141**, (1905) 87); kolloidale Niederschläge, SACK (*Chemikerzeit.* Nr. 61 (1900)). — 5) Nach K. HOFMANN u. C. STRAUSS (*Ber.* **33**, (1900) 3126) wird durch fraktionierte Kristallisation der Uranylsalze — am besten des Ammonium-Oxalat-Doppelsalzes — eine Anreicherung in gewissen Fraktionen erzielt. Ag und einwertiges Hg werden aus der mit Uranylsalz gemischten Nitratlsg. durch HCl, desgleichen zweiwertiges Hg. durch H_2S als nahezu gänzlich unwirksame Niederschläge erhalten. —

Aktivität. — Die Strahlung des abgetrennten Uran X besteht fast ausschließlich aus β-Strahlung; das von dem β-aktiven Bestandteil befreite Uran sendet fast ausschließlich α-Strahlung aus, F. SODDY (*Chem. Soc. J.* **81**, (1902) 860), E. RUTHERFORD u. S. G. GRIER (*Phil. Mag.* [6] **4**, (1902) 315). — Uran X verliert mit der Zeit seine Aktivität, dagegen erlangte das bezüglich der β-Strahlung inaktiv gewordene Uran seine β-Aktivität allmählich wieder, H. BECQUEREL; die Abklingungs- resp. Erholungskurven des Uran X bzw. des Urans sind einander komplementär, die β-Strahlung des einen Teils (Uran X) verschwindet nach einer Funktion $e^{-\lambda t}$. Die des anderen (Uran) erholt sich nach einer gleichartigen Funktion $1-e^{-\lambda t}$, wobei die Konstante λ in beiden Fällen identisch ist. Die Aktivität des Uran X sinkt in 22 Tagen auf die Hälfte ihres Wertes, RUTHERFORD u. GRIER, ferner ST. MEYER u. E. v. SCHWEIDLER (*Wien. Akad. Ber.* **113**, (1904) (IIa), 1068; **114**, (1905) (IIa), 388); TH. GODLEWSKI (*Phil. Mag.* [6] **10**, (1905) 45).

Uran X ist als die 1. Umwandlungsform des aktiven Urans anzusehen:

Strahlung	α	β (und γ)	—
Radioaktive Produkte	Uran →	Uran X →	Endprodukt
Halbierungskonstanten	—	22 Tage	—
Aggregatzustand	fest	fest	—

Abschnitt III. **Thoraktivität.**

A. Geschichtliches.

Die radioaktiven Eigenschaften von Thoriumpräparaten wurden zuerst von G. C. SCHMIDT (*Ann. Phys.* **65**, (1898) 141; *Compt. rend.* **126**, (1898) 1264) entdeckt; er konstatierte Wirkungen auf die photographische Platte sowie Zerstreuung elektrischer Ladungen in der Nähe von thoriumhaltigen Verbb. S. CURIE (*Compt. rend.* **126**, (1898) 1101) erhielt zur gleichen Zeit dieselben Resultate. OWENS (*Phil. Mag.* [5] **48**, (1899) 377) konstatierte, daß

die Strahlung der Thoriumverbindungen, in offenen Gefäßen untersucht, nicht konstant ist und im geschlossenen Gefäß bis zu einem konstanten Wert zunimmt, daß ferner Luft über Thoriumverbb. geleitet, deren Aktivität vermindert. Die Entdeckung der Emanation, welche diese Beobachtungen erklärte, machte E. RUTHERFORD (*Phil. Mag.* [5] **49**, (1900) 1, 161); *Phys. Zeitschr.* **1**, (1900) 347; **2**, (1901) 429).

B. Strahlung und Emanation.

Thorium und seine Verbb. senden 1. eine geradlinige, der Uranstrahlung in ihrem Verhalten analoge Strahlung aus, G. C. SCHMIDT; S. CURIE; E. RUTHERFORD (*Phil. Mag.* [5] **47**, (1899) 122). 2. strömen ein temporär aktives gasartiges Agens aus, die Emanation, E. RUTHERFORD. — Ein Teil der Strahlung ist leicht absorbierbar (α-Strahlung), der andere durchdringend und im Sinne der Kathodenstrahlen ablenkbar, s. RUTHERFORD und S. G. GRIER (*Phys. Zeitschr.* **3**, (1902) 385). Die α-Strahlen werden durch dünne Al.-folien, zwei bis drei Papierblätter, Luftschichten von ca. 7 cm fast vollständig zurückgehalten; die ionisierende Wirkung der β-Strahlen steht zu der der α-Strahlen im angenäherten Verhältnis wie 0.002 zu 1; E. RUTHERFORD und S. G. GRIER. Weiteres siehe unter Strahlung der aktiven Substanzen S. 3 u. f. — Der Sättigungsstrom ist bei Thorverbb. von derselben Größenordnung wie bei Uranverbb,; (die Intensität der Wirkung von reinen Radiumverbb. ist ca. millionenmal größer). — Bei Bestimmung des Sättigungsstromes ist die Schichtdicke des benutzten Thorpräparates, namentlich bei Thoroxyd von Einfluß (Teilweise Absorption der α-Strahlung durch die umgebende Substanz); das Phänomen ist nur regelmäßig, wenn sehr dünne Schichten verwendet werden.

C. Eigenschaften der Emanation.

Die Thoremanation (E. RUTHERFORD) besitzt die Eigenschaften eines (temporär) aktiven Stoffes, sie entladet elektrisierte Körper, ionisiert die Luft, bewirkt Scintillieren der Sidotblende ELSTER u. GEITEL (*Phys. Zeitschr.* **4**, (1903) 439); siehe auch Radiumemanation S. 30. — Luft, über Thoriumverbb. geleitet, verliert die Fähigkeit, elektrisierte Körper zu entladen, in regelmäßiger Weise mit der Zeit; dieser Abfall ist unabhängig davon, ob die Luft während dieser Zeit der Wirkung eines elektrischen Feldes ausgesetzt ist oder nicht, E. RUTHERFORD. — Das Abklingen der Aktivität (J) erfolgt nach dem für alle temporär aktiven Stoffe gültigen Gesetz: $J = J_0 . e^{-\lambda t}$, wobei J_0 die Aktivität zu Beginn der Messung, J_t die Aktivität zur Zeit darstellen (S. Theorie S. 8). Die Halbierungskonstante ist ca. eine Minute, E. RUTHERFORD; nach C. LE ROSSIGNOL u. C. T. GIMMINGHAM (*Phil. Mag.* **8**, (1904) 107) 51 Sekunden; nach BRONSON (*Sill. Amer. J.* **19**, (1905) 185) 54 Sekunden.

Die Thoremanation verhält sich wie ein chemisch indifferentes Gas der Argonreihe, E. RUTHERFORD u. F. SODDY (*Phil. Mag.* **4**, (1902) 370, 569; **5**, (1903) 441, 445, 561, 576; *Zeitschr. physik. Chem.* **42**, (1902) 81, 187). Ferner E. RUTHERFORD u. S. J. ALLEN (*Phil. Mag.* **4**, (1902) 704; *Phys. Zeitschr.* **3**, (1902) 225). Weder Bleichromat, noch Mg-, Zn-Staub, oder Pb wirken bei hoher Glut zerstörend oder absorbierend auf die Emanation ein; die Einw. elektrischer Funken bei Ggw. von O sind ohne Einfluß. — Die Emanation läßt sich bei —120° kondensieren, RUTHERFORD u. SODDY (1903); die Dichte, bezogen auf H = 1, ist etwa 80, W. MAKOWER (*Phil. Mag.* **9**, (1905) 56). Die Emanation vermag durch Filtrierpapier, Karton, Baumwollstopfen, dünnste Metallfolien hindurchzudiffundieren, dagegen nicht durch dünne Glasplatten sowie Glimmer von 0.006 cm Dicke, sie kann mit einem Luftstrom durch Röhren weiter geleitet, durch W., Säuren etc. hindurch geperlt werden. — Absorptionskoeffizient für W. 1.05, für Petroleum ca. 5, A. KLAUS (*Phys. Zeitschr.* **6**, (1905) 820).

Die Emanationsabgabe ist dem Gewicht der jeweilig vorhandenen Substanz proportional und für eine bestimmte Quantität Thorium konstant; die abgegebene Emanationsmenge wird nicht durch den Proz. Gehalt des Präparates an Th definiert, E. RUTHERFORD u. F. SODDY (*Proc. Chem. Soc.* 18, (1903) 219). — Am stärksten von den verschiedenen Thorverbb. emaniert fein verteiltes lockeres Hydroxyd; Oxalat, Nitrat, Sulfat emanieren wenig; Auflösen von Th-Salz in W. vergrößert die Emanationsabgabe um das 200-fache, Verdünnung auf das 4-fache Vol. hat keinen Einfluß. Ueberhaupt haben Verteilungszustand der Substanz, Feuchtigkeit, [DORN (*Abh. Naturf. Ges. Halle* **22**, (1900)], und Temperatur wesentlichen Einfluß auf die Emanationsabgabe (nicht auf die Geschwindigkeit des Zerfalls): Erhitzen auf Rotglut steigert die Emanationsabgabe auf den mehrfachen Betrag, Erkaltenlassen stellt den normalen Betrag wieder her; durch länger dauernde heftige Glut kann die Emanationsabgbe — das gleiche gilt für Radiumemanation — bis auf einen geringen Betrag (ca. 8%) vernichtet werden. Starkes Erhitzen bewirkt eine Verminderung der Porenräume in dem Thoroxyd, wodurch ein Entweichen der Emanation aus dem Inneren der Substanz heraus erschwert und damit die Aktivität vermindert wird. — Auflösen des heftig geglühten „entemanierten" Präparates und Wiederausfällen stellt den ursprünglichen Zustand wieder her. — Mit NH_3 frisch gefälltes Thor sendet nur spurenweise Emanation aus (s. Th X), E. RUTHERFORD (*Phys. Zeitschr.* 2, (1904).

D. Wärmeentwicklung.

Wird Thoriumoxyd in einer DEWAR'schen Flasche auf eine niedrigere Temperatur abgekühlt als das umgebende Bad, dann besitzt dasselbe nach G. B. PEGRAM u. H. W. WEBB (*Science* (*N. S.*) **19**, (1904) 826) nach einigen Tagen eine um 0.4° höhere Temperatur als das Bad. Die pro g reinen Thoriumoxyds entwickelte Energie beträgt danach 9.10^{-5} g Kal. pro Stunde.

E. Thorium X (Th X).

Die radioaktiven Thoriumverbb. enthalten einen aktiven Bestandteil (Thorium X), der durch Fällung von Thoriumnitrat mittels NH_3 dem Thorium entzogen werden kann, E. RUTHERFORD u. F. SODDY (*Proc. Chem. Soc.* **10**. (1902) 2, 120; *Zeitschr. physik. Chem.* **42**, (1902) 81, 174; **43**, (1903) 759). Mit NH_3 frisch gefälltes Thoriumhydroxyd sendet nur spurenweise Emanation aus, wird der Prozeß mehrere Male wiederholt (Auflösen des Hydroxyds in HNO_3 und Fällen mit NH_3), so entsteht Th X-freies nicht mehr emanierendes Thorium (mit etwa 25% Restaktivität, siehe unten). Andererseits resultiert durch Eindampfen des Th-freien Filtrats zur Trocknis und Verjagen der Ammoniumsalze ein sehr intensiver, kräftig emanierender Rückstand (Th X), der durch Säuren in Lsg. gebracht werden kann (Th X-Lsg.). Die Filtrate der mittels Natriumkarbonat, Ammoniumkarbonat, Oxalsäure, Phosphorsäure erhaltenen Thoriumpräparate sind Th X-frei, RUTHERFORD u. SODDY. — Die gleiche Wirkung wie NH_3 sollen nach R. B. MOORE u. H. SCHLUNDT (*Chem. N.* **91**, 259) zeigen Pyridin, H_2O_2; Fumarsäure, Ammoniumfumarat, Benzoësäure, Phenylhydrazin, Kaliumxanthogenat. —

Gewisse Metallsalze — insbesondere die Metallionen — vermögen die Aktivität des Th X mitzureißen. Wird Th X-Lsg. mit $Fe^{\cdot\cdot}$ versetzt und nach einer Weile mit NH_3 gefällt, so fällt Th X zugleich mit dem $Fe^{\cdot\cdot}$ aus; analog wirkt Baryumsulfat, F. v. LERCH (*Wien. Akad. Ber.* **114**, (1905) (II a), 553); O. SACKUR (*Ber.* **38**, (1905) 1759). —

54% der Thoriumaktivität rührt von Th X her, ein variabeler, vom Aggregatzustand der Substanz abhängiger Betrag von der aktivierenden Wirkung des Th X auf das umgebende Material, der Rest (ca. 25%) von einer nicht trennbaren Restaktivität (vgl. Schlußabschnitt dieses Kapitels S. 16). Die rückständige Strahlung besteht ausschließlich aus α-Strahlung,

die beiden anderen Anteile enthalten sowohl α- wie β-Strahlen; Th X ist wahrscheinlich nur α-strahlend, E. RUTHERFORD u. F. SODDY. —

Th X verliert mit der Zeit seine Aktivität, während das frische Hydroxyd allmählich aktiver wird und sein Emanationsvermögen wieder erlangt. Beide Prozesse — Anwachsen der Th-Aktivität und Abfallen der Th X-Aktivität — lassen sich durch ein Exponentialgesetz darstellen, bei welchem der Potenzexponent der gleiche ist. Die Halbierungskonstante beträgt nach RUTHERFORD u. SODDY ca. 4 Tage, nach F. v. LERCH (*Wien. Akad. Ber.* **114**, (1905) (II a), 553) 3.64 Tage. Bildungsgeschwindigkeit und Abnahme der Aktivität sind von physikalischen und chemischen Einflüssen durchaus unabhängig. — Die scheinbare konstante Aktivität der Thoriumsalze beruht danach auf einem dynamischen Gleichgewicht zwischen vergehendem und sich bildendem Th X. —

F. Verhalten von ThoriumX-lösungen.

Aus saurer Lsg. läßt sich durch Metalle und durch Elektrolyse kein Th X ausfällen — die Metalle werden zwar sämtlich aktiv, jedoch gehört die Aktivität nicht der Th X-Aktivität an (vgl. Induzierte Aktivität) — wohl aber aus alkalischer Lsg., F. v. LERCH (*Wien. Akad. Ber.* **114**, (1905) (II a), 553). Fe, Zn, Mg, Ni, Pb, Cu, Ag ergaben folgende Relativwerte ihrer Aktivität, nachdem sie 11 Stunden in einer mit KOH versetzten Th X-Lsg. gestanden hatten: Fe : Zinkamalgam : Zn : Mg : Ni : Pb : Cu : Ag = 1 : 0.86 : 0.32 : 0.15 : 0.099 : 0.094 : 0.015 : 0.016. — Nicht amalgamiertes Zn fällt aus alkalischer Lsg. Th X aus, frisch amalgamiertes Zn nur induzierte Aktivität. — Das abgeschiedene Th X gibt Emanation ab, die Aktivität des Th X sinkt in 3.67 Tagen auf die Hälfte ihres Wertes, F. v. LERCH. — Das Verhalten der Th X-Lsg. wird modifiziert durch die Ggw. induzierter Aktivität (Thorium A und Thorium B), welche durch die gebildete Emanation erzeugt wird. In einer Th X-Lsg. ist die jeweilig vorhandene Menge von Thorium A und Thorium B proportional der Menge des Th X.

G. Induzierte Thoraktivität.

Thoremanation erregt an allen Körpern, mit denen sie in Berührung kommt, Radioaktivität; ein Körper, der einige Zeit der Emanation ausgesetzt war, verhält sich so als ob er mit einer unsichtbaren Schicht eines intensiv aktiven Materials bedeckt wäre: Induzierte Aktivität. Die Stärke der induzierten Aktivität ist derjenigen der Emanation proportional, E. RUTHERFORD (*Phil. Mag.* [5] **49**, (1900) 1, 165; *Phys. Zeitschr.* **1**, (1900) 347); RUTHERFORD u. R. B. OWENS (*Trans. Roy. Soc. Canada* [2] **5**, (1900) 9). Vgl. ferner: E. RUTHERFORD (*Nat.* **64**, (1901) 157; *Science* (N.-S.) **15**, (1902) 1013; *Proc. Chem. Soc.* **18**, (1905) 2; *Phys. Zeitschr.* **3**, (1902) 210, 254; *Phil. Mag.* [6] **5**, (1903) 95); E. RUTHERFORD u. S. J. ALLEN (*Phil. Mag.* [6] **4**, (1902) 704; *Phys. Zeitschr.* **3**, (1902) 233).

Wird die Emanation des emanierenden Präparates durch Erhitzen ausgetrieben, so nimmt die Fähigkeit, induzierte Radioaktivität hervorzurufen, in demselben Maße ab, E. RUTHERFORD (*Phys. Zeitschr.* **3**, (1902) 210). — Befindet sich Thorerde in einem elektrischen Felde, so ist die erregte Radioaktivität vollständig auf die negativ geladene Oberfläche beschränkt und kann dadurch auf sehr kleine Flächen konzentriert werden. — Die induzierte Aktivität wird durch positiv geladene (α-)Teilchen bewirkt, welche durch die negative Ladung eine Anziehung erfahren; ist der Körper nicht geladen, so geschieht die Uebertragung durch Diffusion. E. RUTHERFORD (*Phil. Mag.* [6] **5**, (1903) 95). — Vgl. S. 5 (langsame β-Strahlen).

Die induzierte Aktivität verhält sich wie ein fester Körper; sie kann durch Reiben, sowie durch starke Säuren — HCl, H_2SO_4 — entfernt werden, E. RUTHERFORD. — Reduktions- und Oxydationsmittel zeigen hierbei keine besondere Wirkung; A, Ae, lösen so gut wie nichts, F. v. LERCH (*Ann. Phys.* [4] **12**, (1903) 753).

Die Intensität der erregten Strahlung nimmt mit der Zeit ab und sinkt innerhalb 11 Stunden auf die Hälfte ihres Wertes. Die Abnahme der erregten Strahlung ist unabhängig von der Natur der induzierten Substanz, von der Natur und dem Druck des umgebenden Gases, E. RUTHERFORD. — Wird die induzierte Aktivität in konz. H_2SO_4 gelöst, so klingt die Aktivität in der Lsg. ebenso schnell ab wie im ungelösten Zustand, E. RUTHERFORD (*Phys. Zeitschr.* **3**, (1902) 256), das gleiche gilt für chlorwasserstoffsaure Lsgg., F. v. LERCH (*Ann. Phys.* [4] **12**, (1903) 745).

H. Thorium A und Thorium B.

Die induzierte Aktivität ist nicht einheitlich (Thorium A und Thorium B), RUTHERFORD; F. v. LERCH. — Die Thoremanation klingt ab unter Bildung von Thorium A (Halbierungskonstante 10.6 Stunden, F. v. LERCH (*Wien. Akad. Ber.* **114**, (1905) IIa, 553; *Jahrb. f. Radioaktivität* II, (1905) 463), aus Thorium A bildet sich Thorium B (Halbierungskonstante 55 Minuten, E. RUTHERFORD). Thorium A ist nicht strahlend, Thorium B sendet α-β-γ-Strahlen aus, E. RUTHERFORD (*Phil. Trans. Roy. Soc. London* **204**, 169).

Ein angenähert normaler Abfall der induzierten Aktivität tritt nur ein, wenn die vorausgegangene Expositionszeit sehr lang (mehrere Tage) ist. Bei kurz aktivierten Körpern steigt die Aktivität noch einige Tage nach dem Entfernen des Thorpräparates und geht sodann in den gewöhnlichen Abfall nach dem einfachen Exponentialgesetz über; vgl. H. BROOKS (*Phil. Mag.* **8**, (1904) 373). Nach RUTHERFORD ist das Ansteigen auf eine aus der niedergeschlagenen Substanz (Thorium A) sich bildende radioaktive Substanz (Thorium B) zurückzuführen; das Thorium B bildet sich aus Thorium A mit der Geschwindigkeit, mit der Thorium A abklingt und klingt gleichzeitig selbst nach seiner eigenen Wandlungskonstante ab. — Vgl. auch S. STARK (*Jahrb. f. Radioaktivität* **1**, (1904) 1). —

J. Verhalten von Thorium A und Thorium B.

Th B ist elektrochemisch edler als Th A, Th A edler wiederum als Th X, so daß die temporäraktiven Stoffe des Thorium um so edler sind, je schneller sie abklingen. Th A scheint seinen Platz in der Nähe von Cu in der Spannungsreihe zu haben, Th B noch einige Zehntel Volt höher. — Löst man die Oberfläche von induziertem Cu, Ag, Pb, Zn, Ni, Fe, Sn in einer Säure auf, und fällt das betreffende Metall durch ein Reagenz, so sind die Niederschläge aktiv. Wird induzierte Aktivität von induzierten Pb-Blechen losgelöst („Induktionslsg.") und ein Metallsalz zugefügt, so werden durch Fällung dieser Metalle aktive Niederschläge erhalten; die Abklingungskurven werden durch die Summe zweier Aktivitäten mit den Halbierungskonstanten 10.6^h und eine Stunde wiedergegeben (Th A + Th B). Die gleiche Aktivität erfolgt bei aktiven kathodischen Niederschlägen, erhalten aus chlorwasserstoffsauren Induktionslsgg. durch Elektrolyse zwischen Platinblechen. Bindet man das Anion durch ein Metall (etwa Cl durch Ag als Anode), so wird auch die Anode aktiv, F. v. LERCH (*Wien. Akad. Ber.* **114**, (1905) IIa, 553) — Vgl. auch G. B. PEGRAM (*Phys. Review.* **17**, (1903) 424). — Cu, Sn, Cd, Ni, Co, Fe, Mg, Al in aktive HCl-Induktionslsg. getaucht, werden aktiv; Pt, Pd bleiben inaktiv. Bei Ag, Au, Cu scheint die induzierte Aktivität eine Art Ueberspannung zu zeigen. Bei Verwendung von platinierten Pt-Elektroden können aktive Niederschläge mit Spannungen erhalten werden, die unterhalb der Zersetzungsspannung der HCl (1.41 Volt)

liegen. — Die Menge Th B in einer Lsg. von induzierter Aktivität ist proportional der Menge Th A. In einer Th X-Lsg. ist die jeweilig vorhandene Menge Th A und Th B proportional der Menge Th X, F. v. Lerch. —

Thorium A ist flüchtiger als Thorium B, W. Slater (*Phil. Mag.* [6] **9**, (1905) 628). — Bei starker Hitze verdampft die induzierte Thoraktivität teilweise und kondensiert sich auf den umgebenden Gefäßwänden, Fehrle (*Phys. Zeitschr.* **3**, (1902) 130); F. Gates (*Phys. Rev.* **16**, (1903) 300). — Thorium A beginnt bei 640° wegzudestillieren, nachdem einige Minuten auf Rotglut erhitzt wurde, ist Th A ganz beseitigt; Erhitzen auf 1100° bis 1200° beseitigt Th A und Th B. — Unter der Einw. von Kathodenstrahlen ist Th B flüchtiger als Th A und kann fast rein von letzterem abgetrennt werden. —

K. Zur Frage nach dem Ursprung der Thoraktivität; Radiothorium.

K. A. Hofmann u. Zerban (*Ber.* **36**, (1903) 3094); K. A. Hofmann (*Die radioaktiven Stoffe, Leipzig,* (1904)) S. 36, 37, vermochten aus völlig uranfreiem Orthit von Fredenstrandsrand, Yttrotitanit und Gadolinit (Sotersdalen in Norwegen) geringe Mengen Thorerde in reinster Form abzuscheiden; diese Präparate erwiesen sich nach 24 stündiger Exposition durch dünnes schwarzes Papier gegen die photographische Platte gänzlich wirkungslos und beschleunigten auch bei verschiedener Versuchsanordnung ein empfindliches Elster-Geitel-Elektroskop so wenig, daß, falls eine Spur Aktivität vorhanden sein sollte, deren Betrag nur auf $^1/_6$ bis $^1/_7$ von der Stärke eines aus Monazitsand hergestellten, ca. 100 Stunden lang geglühten Auerstrumpfs bewertet werden könnte. Sie weisen darauf hin, daß alle technisch verarbeiteten Thorpräparate Uran enthalten (F. Zerban (*Ber.* **36**, (1903) 3911; **38**, (1905) 557); vgl. hierzu G. F. Barker (*Sill. Amer. J.* [4] **16**, (1903) 161); Cl. Winkler (*Ber.* **37**, (1904) 1655) und daß die beobachtete relativ große anfängliche Aktivität der aus uranreichen Mineralien stammenden Thorerden nur vorübergehend ist und jedenfalls der Hauptsache nach von den Begleitern, zumal vom Uran stammt. — Hier ist zu bemerken, daß Uran, im Gegensatz zum Thor, keine Emanation abgibt, ferner ist von Haitinger u. Peters (*Wien. Akad. Ber.* **113**, (1904) (II a), 569) sowie von R. J. Strutt (*Jahrb. f. Radioaktivität* **1**, (1900) 14) (s. S. 7) gezeigt worden, daß Monazitsande neben Thoremanation noch Radiumemanation enthalten können. —

Es ist wahrscheinlich, daß Thorium selbst nicht der Erzeuger der nach ihm benannten Emanation ist und daß das Thor des Handels seine Aktivität einer spurenweisen Verunreinigung mit einer weit aktiveren Substanz („Radiothorium") verdankt. — Elster u. Geitel (*Phys. Zeitschr.* **6**, (1905) 67) konstatierten bei der Untersuchung der radiumhaltigen Bestandteile des Schlammes der Quelle von Baden-Baden daß sämtliche aus dem $RaBr_2$ abgeschiedenen NH_3-Niederschläge die Eigenschaften hatten, daß sie zwar Thoremanation ausgaben, dabei aber gleiche Gewichtsmengen des Hydroxydes dieses Elementes an Intensität der Becquerelstrahlung um das 80- bis 150-fache übertrafen. Zu einem analogen Resultat gelangte G. A. Blanc (*Accad. dei Lincei Rend.* [5] **15**, I. 349) bei der Untersuchung der Quellsedimente von Echaillon, desgleichen kam F. Giesel (*Ber.* **38**, (1905) 2336) zu dem Resultat daß die „Thoraktivität" des Monazits nicht dem Thorium selbst zuzuschreiben ist, daß sie sogar einen höheren Wert erreichen kann in Präparaten, die so gut wie von Thorium frei sind. Neuerdings hat O. Hahn (*Chem. N.* **92**, (1805) 251; *Jahrb. f. Radioaktivität* **2**, (1905) 233) aus Thorianit (Ceylon) ein Präparat hergestellt, das die Eigenschaften des Thors besitzt, dessen Emanationsfähigkeit die des Thors jedoch um das hunderttausendfache übertrifft. — Thorianit wird mit $KHSO_4$, dann mit Karbonat geschmolzen, nach Entfernung des SiO_2 werden die Karbonate in HCl gelöst, das Pb als Sulfid gefällt, wiederum die Karbonate abgeschieden und diese in HBr gelöst. Die Aktivität des löslicheren Anteils nimmt zunächst ab und reichert sich nach einer Reihe von Kristallisationen wieder an. Mit NH_3 wird aus dieser Lsg. ein stark aktiver Niederschlag erhalten, der im Dunkeln schwach leuchtet und auf dem Baryumplatincyanür- und Sidotblendeschirm ein helles Licht erzeugt. Die Abklingungsgeschwindigkeit der Emanation stimmt mit derjenigen der Thoremanation überein. Durch Auflösen des Niederschlags in HCl und Ausfällen mit Ammoniumoxalat kann die Aktivität noch verstärkt werden, O. Hahn; vgl. ferner: O. Sackur (*Ber.* **38**, (1905) 1756). — Das Radiothorium, dessen Existenz dadurch bewiesen erscheint, wäre dann die Ursache der Strahlung des Thoriums und das Thorium selbst wäre nach Abtrennung des Radiothors inaktiv. — Zur Zei twäre folgendes Schema von Umwandlungen anzunehmen:

Umwandlungs-produkte	Aggregat-zustand	Strahlung	Durchschnittliche Lebensdauer $\left(\frac{1}{\lambda}\right)$ eines Atoms	Lebensdauer bestimmt von:
Thorium ↓ (?)	fest	keine	—	—
Radiothorium ↓	fest	α	—	—
Thorium X ↓	fest	α (und β?)	5 Tage 6 Stunden	F. v. Lerch (*Wien. Akad. Ber.* **114**, (1905) (IIa) 553)
Emanation ↓	gasförmig	α	77.5 Sekunden	O. Hahn *Jahrb. f. Radioakt.* **2**, (1905) 233)
Thorium A ↓ (induzierte Aktivität)	fest	keine	15 Stunden 17.5 Minuten	F. v. Lerch l. c.
Thorium B ↓ ? (induzierte Aktivität)	fest	α, β, γ	1 Stunde 26.6 Minuten	F. v. Lerch l. c.

Abschnitt IV. **Radium.**

A. Geschichtliches.

P. u. S. Curie untersuchten eine große Zahl von Mineralien auf ihre Radioaktivität und konstatierten, daß Pechblende von Joachimstal viermal aktiver, Chalkolit (Urankupferphosphat) zweimal aktiver als Uran war; künstlicher, aus reinen Ausgangsmaterialien dargestellter Chalkolit zeigte normale d. h. 2.5 mal schwächere Aktivität als die des Urans. Da sich die Radioaktivität als eine Fähigkeit des Atoms erwiesen hatte (s. Uranaktivität S. 9), so konnte die beobachtete Erscheinung nicht auf einen Gehalt an Uran in diesen Mineralien zurückgeführt werden. Die Annahme, daß in der Pechblende und dem natürlichen Chalkolit noch eine unbekannte Substanz von stärkerer Radioaktivität enthalten sei, führte zur Entdeckung der beiden stark aktiven Elemente Polonium (P. u. S. Curie (*Compt. rend.* **127**, (1898) 175)) und Radium (P. u. S Curie u. Bémont (*Compt. rend.* **127**, (1898) 1215)). — Das erste folgt dem Bi, das zweite dem Ba.; (da Polonium als eine Umwandlungsform des Radiums aufzufassen ist, so ist hier Radium zuerst behandelt worden). —

B. Vorkommen.

Vgl. *Vorkommen radioaktiver Stoffe* S. 2. — Das Verhältnis von Radium zu Uran ist in einem radioaktiven Mineral merklich konstant, B. B. Boltwood (*Sill. Amer. J.* [4] **18**, 97; *Phil. Mag.* [6] **9**, (1905) 599); R. J. Strutt (*Lond. R. Soc. Proc.* **76**, (1905) 88, 312); *Nat.* **70**, (1904) 222), Pechblende, die unter den verschiedenen radioaktiven Mineralien den größten U.-Gehalt besitzt, besitzt danach auch den größten Radiumgehalt; Tabelle nach R. S. Strutt.

Mineral	Radiumbromid Millionstel %	U_3O_8 %	ThO_2 %	Helium ccm prog. Mineral	Aktivität verglichen mit U_3O_8	Ra : Ur
Pechblende	153.0	73.5	0	0.107	3.11	2.10
Cuprouranit	120	60.0	0	0.10	2.00	2.00
Pechblende	60.6	29.15	0	0.08	0.867	2.00
Pechblende	48.5	21.23	0	0.10	1.17	2.28
Thorianit	30.4	13.0	77	8.9	2.48	2.34
Aeschynit	24.0	9.42	1.26	1.09	0.606	2.54
Samarskit	22.5	10.30	1.46	1.5	0.495	2.18
Gadolinit	11.7	2.94	8.60	2.43	0.380	3.98

Mineral	Radiumbromid Millionstel %	U_3O_8 %	ThO_2 %	Helium ccm prog. Mineral	Aktivität verglichen mit U_3O_8	Ra : Ur
Aeschynit	9.9	2.50	8.18	0.18	0.249	3.99
Cystolit	8.98	3.67	5.05	1.15	0.468	2.45
Sipilit	8.82	2.86	4.92	0.59	0.514	3.08
Euxenit	5.56	2.84	2.72	0.73	0.225	1.96
Carnotit	5.27	2.98	0	0.01	0.174	1.76
Mikrolit	3.70	1.89	0	1.05	0.101	1.96
Orangit	2.82	1.00	48.5	0.11	1.07	2.82
Monazit	2.35	1.00	0.605	1.54	0.316	2.35
Monazit	0.806	0.1	2.43	1.57	0.101	0.8
Kolm (bituminöse Kohle, Schweden)	0.670	0.3777	0	—	0.0174	1.78
Monazit	0.323	—	0.8	1.4	0.884	—
Monazit	0.383	—	1.54	0.81	0.0954	—
Monazit	0.275	—	1.21	2.41	0.573	—

Hierbei wurde Uran auf gewöhnlichem Wege bestimmt, Thorium und Radium durch Messung ihrer Emanationsfähigkeit; außerdem ist die Totalaktivität mit der des Uranoxydes ausgeglichen. — Käufliches $BaCl_2$ enthält kein Radium, S. Curie (*Dissert.* S. 38).

C. Darstellung.

Das Radium ist in analytischer Beziehung dem Baryum sehr ähnlich und folgt diesem in seinen Rkk. Aus dem Ausgangsmaterial werden die Baryumsalze abgetrennt und in die Chloride, resp. Bromide übergeführt. Die weitere Trennung des Radiumbaryumgemisches geschieht meist durch fraktionierte Kristallisation. (S. Trennung des Radiums vom Baryum), S. Curie (*Diss.*); F. Giesel (*Ann. Phys.* **69**, (1899) 91); *Ber.* **35**, (1902) 3608). Als Ausgangsmaterial dient meist Pechblende resp. deren Rückstände; die Verarbeitung erfolgt in drei Phasen, S. Curie (*Diss.* S. 24).

I. *Abscheidung des in der Pechblende enthaltenen Urans.* (Ausführlicher siehe unter Uran Bd. III, 1). — Das zerkleinerte und zerriebene Erz wird mit Soda geröstet; das Produkt dieser Behandlung wird zunächst mit w. W., sodann mit verd. H_2SO_4 ausgelaugt. Der unlösliche Rückstand ist radioaktiv.

II. *Behandlung des Rückstandes nach* Debierne. — Der Rückstand enthält hauptsächlich Blei- und Calciumsulfat, in größerer oder kleinerer Menge fast alle Metalle (Cu, Bi, Zn, Co, Mn, Ni, Nb, Ta, V, Sb, As, Ba); das Radium findet sich in diesem Gemenge verstreut als Sulfat und dieses ist das am wenigsten lösliche. —

Der Rückstand wird zunächst mit konz. kochender NaOH behandelt, der unl. Teil mit W. gewaschen und der Einw. gewöhnlicher HCl ausgesetzt. J. Danne, Das Radium (Leipzig 1904, S. 24), gibt an, daß der Rückstand sofort mit konz. HCl behandelt wird. Das Radium bleibt in dem unl. Teil, dieser wird mit W. ausgewaschen und zwecks Ueberführung der Sulfate in die Karbonate mit kochender konz. Sodalsg. behandelt. Die Substanz wird mit W. ausgewaschen und mit H_2SO_4-freier HCl behandelt. Die radiumhaltige Lsg. wird filtriert und sodann mit H_2SO_4 versetzt. Ergebnis: Rohe Sulfate von radiumhaltigem Baryum, die zugleich Calcium, Blei, Eisen enthalten und auch etwas Aktinium sowie Polonium mit sich führen. Eine Tonne Rückstand liefert etwa 10 bis 20 kg Rohsulfate, deren Aktivität 30- bis 60-mal größer als die des metallischen Urans ist. —

Reinigung der Rohsulfate. — Kochen der Sulfate mit Soda und Verwandlung

in die Chloride; die Lsg. wird mit H_2S behandelt, (Ausfällung aktiver, poloniumhaltiger Sulfide), filtriert, oxydiert und mit reinem NH_3 niedergeschlagen. Die filtrierte Lsg. (die niedergeschlagenen Oxyde und Hydrate besitzen starke, von Aktinium herrührende Aktivität) wird mit Soda behandelt, worauf man die niedergeschlagenen Karbonate in die Chloride verwandelt, die Lsg. zur Trocknis verdampft und mit konz. reiner HCl wäscht. Das $CaCl_2$ löst sich beinahe vollständig, das unl. radiumhaltige Baryumchlorid wird zur Reindarstellung des Radiumsalzes verwendet. — Die Aktivität ist jetzt ca. 60-mal größer als die des metallischen Urans. —

III. *Trennung des Radiums von Baryum.* a) Durch fraktionierte Kristallisation. — S. Curie (*Dissertation* 29) geht von dem Chlorid aus, F. Giesel (*Radioaktive Stoffe* S. 8) von dem Bromid. —

Die Giesel'sche Methode ist vorteilhafter, namentlich zu Anfang der Fraktionierung. Man löst das Bromid in reinem dest. W., bringt die Lsg. bei Siedehitze zur Sättigung und läßt unter Abkühlung in einem bedeckten Gefäß kristallisieren. (A/B). Die gebildeten, auf dem Boden festhaftenden Kristalle (A) werden von der Mutterlauge durch Abgießen derselben getrennt. Die Lsg. (B) wird verdampft und heiß zur Sättigung gebracht (A_1/B_1), während die in der ersten Fraktion gebildeten Kristalle abermals gelöst und dann wiederum zur Kristallisation gebracht werden (A_2/B_2). Die Lsg. dieses (aktivsten) Teiles B_2 wird mit den ausgeschiedenen Kristallen des am wenigst aktiven Teiles (A_1) vereint. Diese drei Teile werden nach der gleichen Methode einer abermaligen Behandlung unterworfen, usw., nach jeder Reihe von Operationen wird die Mutterlauge der einen Portion auf die Kristalle der nächstfolgenden gegossen. Man operiert vorteilhaft mit einer konstanten Anzahl von Portionen, in dem man die verarmten Produkte wegläßt und die angereicherten Teile aus dem Verfahren entfernt. — Zur Kontrolle des Fortschritts der Fraktionierung dient vorteilhaft 1. die Färbung der Bunsenflamme, F. Giesel, 2. die Gelb-, resp. Rosafärbung, welche die festen Radium-Baryumsalze annehmen. Solange die aktivste Portion sich noch färbt, enthält sie eine merkliche Menge Baryum; färbt sie sich nicht mehr, wohl aber die folgenden Portionen, so besteht sie aus reinem Radiumsalz, S. Curie. — Die Aktivität der reinsten dargestellten Radiumsalze übertreffen die Aktivität des metallischen Urans um das Millionenfache. —

b) Durch Schütteln einer radium-baryumhaltigen Lsg. mit Natriumamalgam. W. Marckwald (*Ber.* **37**, (1904) 88). — Durch Auflösen in HCl und Wiederholen der Operation können stark radiumhaltige Mischungen hergestellt werden.

c) Durch Elektrolyse von Radium-Baryumbromidlsgg. mit Hg-Elektroden. A. Coehn (*Ber.* **37**, (1904) 811). — Die Amalgambildung verläuft besonders glatt in methylalkoh. Lsg. Innerhalb gewisser Spannungen besteht Proportionalität zwischen durchgegangener Strommenge und Aktivität der Abscheidung. Die Auflsg. des Amalgams gibt ein dauernd aktives Bromid, (das Radium ist im Hg. als Metall gelöst!). Als Kathode dient vorteilhaft amalgamiertes Zn, als Anode Silberdrahtnetz. A. Coehn. —

D. Eigenschaften des Radiums.

I. *Stellung im periodischen System.* — Radium (Ra) bildet das höhere Homologe des Baryums und steht im periodischen System in der senkrechten Reihe der Erdalkalimetalle und auf der Querreihe, die bereits Uran und Thorium enthält. — Radium ist zweiwertig, S. Curie.

II. *Atomgewicht.* — Für das Atomgewicht des Radiums wird die S. Curie'sche Zahl **225** angenommen, (*Compt. rend.* **129**, (1899) 760; **131**, (1900) 382; **135**, (1902) 161; *Phys. Zeitschr.* **4**, (1903) 456; *Dissertation* **33**, (1904). (Vergleiche auch *Spektrum* S. 20.) Das durch Kristallisation erhaltene und Kristallwasser enthaltende Chlorid wird durch mehrstündiges Erhitzen auf 100° in das Anhydrid verwandelt und sodann das in einer bestimmten Menge Anhydrid enthaltene Chlor als AgCl bestimmt. — Mit einem Präparat, dessen Spektrum nach Demarçay die beiden stärksten Baryumlinien nur äußerst schwach zeigte, ergaben drei Bestimmungen die Resultate:

	Wasserfreies Radiumchlorid g	Silberchlorid	Atom-gewicht
I.	0.09192	0.08890	225.3
II.	0.08936	0.08627	225.8
III.	0.08839	0.08589	224.0

Atomgewicht 225 + 1, berechnet unter der Annahme, daß Ra zweiwertig, daß Ag = 107.8, Cl = 35.4. —

C. Runge u. J. Precht (*Phys. Zeitschr.* **4**, (1903) 285) halten die Curie'sche Zahl für zu klein und extrapolieren in der Gruppe Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, unter der Annahme, daß der Logarithmus des Atomgewichtes eine lineare Funktion des Logarithmus des Abstandes homologer Linienpaare ist, als Atomgewicht für Radium **258**. — Betreffs der sich hieran anschließenden Diskussionen vgl. S. Curie (*Phys. Zeitschr.* **4**, (1903) 456); C. Runge (*Phil. Mag.* [6] **6**, (1903) 698); G. Rudorf (*Zeitschr. physik. Chem.* **50**, (1904) 100); Sutherland (*Nat.* **69**, (1904) 606); M. Watts (*Phil. Mag.* [6] **6**, (1903) 64).

III. *Funkenspektrum.* — Demarcay (*Compt. rend.* **127**, (1899) 1218); **129**, (1899) 116; **131**, (1900) 258) gibt für den Teil des Spektrums zwischen den Spektrallinien λ = 500 $\mu\mu$ und λ = 350 $\mu\mu$ folgende Linien an: (Intensität der Linie 381.47 = 16 gesetzt)

λ ($\mu\mu$)	Intensität	λ	Intensität	λ	Intensität
482.63	10	468.30	14	434.06	12
472.69	5	464.19	4	381.47	16
469.98	3	453.35	9	364.96	12
469.21	7	443.61	8		

Nach Demarcay ist das Radium zu den Körpern zu rechnen, welche die allerempfindlichste Spektralreaktion besitzen. Alle Linien sind deutlich und scharf; die drei Linien 381.47; 468.30; 434.06 erreichen gleiche Intensität mit den stärksten bekannten Linien. Ferner sind im Spektrum zwei starke verwaschene Banden zu bemerken; die erste symmetrische erstreckt sich von 463.10 bis 462.19 mit einem Maximum bei 462.75; die zweite stärkere ist nach dem Ultraviolett hin abgeschattet, sie beginnt plötzlich bei 446.37, erreicht ein Maximum bei 445,52, das sich bis 445.34 erstreckt, dann folgt eine verwaschene Bande, die, allmählich schwächer werdend, bis 439 reicht. — Der Allgemeinanblick entspricht dem der Erdalkalimetalle. — C. Runge u. J. Precht (*Ann. Phys.* [4] **10**, (1903) 655; **12**, (1903) 407; *Phys. Zeitschr.* **4**, (1903) 235; *Astrophys. J.* **17**. (1903) 147, 232; *Berl. Akad. Ber.* **10**, (1904) 417) bestätigten die Angaben Demarcay's — mit Ausnahme zweier Linien mit den Intensitäten 5 und 7, welche sie dem Baryum als zugehörig betrachten — und erweiterten das Spektrum bis zur Linie 5814 im Gelb; Crookes (*London R. Soc. Proc.* **72**, (1903) 295) untersuchte den violetten und ultravioletten Teil des Spektrums; die von G. Berndt (*Phys. Zeitschr.* **2**, (1900) 180) gemessene Linie 2706.6 im Ultraviolett hat sich nicht bestätigt gefunden. — Weitere Messungen wurden ausgeführt von A. Miethe (*Phys. Zeitschr.* **2**, (1900) 267); F. Exner u. E. Haschek (*Wellenlängen-Tabellen der ultravioletten Funkenspektra* II. 150 *Wien* (1902). — Eine Kritik der verschiedenen Arbeiten findet sich bei J. Precht (*Jahrb. f. Radioaktivität* **1**, (1904) 161). — Unter den von Rowland gemessenen Sonnenlinien findet sich keine von allen starken Radiumlinien.

IV. *Flammenspektrum.* — Zwei schöne rote Banden, eine Linie im Blaugrün und zwei schwache Linien im Violett, F. Giesel (*Phys. Zeitschr.* **3**, (1902) 578); *Verh. d. Naturwiss. Verein Braunschweig.* Okt. (1902); *Ber.* **35**, (1902) 3608). Die besonders helle und charakteristische Linie ist die Linie 4826, die gleiche, welche sich auch im Funkenspektrum als kräftige Linie vorfindet. —

Die Flamme des Bunsenbrenners wird prachtvoll karminrot gefärbt. F. Giesel. — Wird die Bunsenflamme durch eine Probe Baryumbromid gefärbt und gleichzeitig eine Spur Radiumbromid hineingebracht, so wird das Baryumspektrum, besonders im Rot, ganz übertönt. —

V. *Analytisches Verhalten.* — Radium ist in analytischer Beziehung

dem Baryum sehr ähnlich und folgt diesem in seinen Rkk.; Radiumchlorid, Radiumbromid, Radiumkarbonat, Radiumsulfat sind weniger l. als die entsprechenden Baryumverbb.; die Löslichkeit der Nitrate scheint merklich dieselbe zu sein, S. CURIE (*Diss.* 37).

VI. *Radiumsalze.* — a) *Chemische und physikalische Eigenschaften.* — Chlorid, Nitrat, Karbonat und Sulfat besitzen im festen Zustande das gleiche Aussehen wie die entsprechenden Baryumverbb., färben sich jedoch im unreinen Zustande im Laufe der Zeit. — Die genaue Untersuchung der chemischen Eigenschaften, ebenso die Isolierung des Elementes stehen noch aus. — Radiumbromid und Radiumchlorid kristallisieren mit 2 Molekülen W. Zur Entfernung des Kristallwassers genügen 100° C., S. CURIE (*Diss.* 36). Radiumbromid schmilzt bei 728° C.; wird das Salz bis etwa 1600° erhitzt, so bleibt ein unl. glasartiger Bestandteil zurück. C. J. JOLY (*Nat.* **70**, (1904) 31). — $RaBr_2,2H_2O$ und $BaBr_2, 2H_2O$ kristallisieren isomorph. RINNE (*Centr. f. Mineral.* (1903) 134).

Geometrischer Vergleich	$BaBr_2,2H_2O$	$RaBr_2,2H_2O$.
Kristallsystem	Monoklin	Monokin
Achsenverhältnis		
a : b : c	1.4494 : 1 : 1.1656	1.4485 : 1 : 1.1749
β	66°30'30"	65°24'
P : P (klinod. Hptsch.)	86°20'	85°43'
∞P : ∞P („ „)	73°54½	74°25'
∞P : P (am orthod. Hptsch.)	115°33½	140°50'
∞P : P (Zone zur Basis)	138°25½	138°23'

In bezug auf seine Leitfähigkeit schließt sich das Radiumbromid in Lsgg. von $^1/_{12000}$ n und $^1/_{20}$ n konz. seinen chemischen Verwandten vollständig an. Wird die Formel $RaBr_2,2H_2O$ der Rechnung zugrunde gelegt, so gelten nach F. KOHLRAUSCH u. F. HENNING (*Verhandl. d. Deutsch. phys. Ges.* **6**, (1904) 144; *Ann. Phys.* [4] **20**, (1906) 96) die folgenden Werte:

Grammäq. Liter	Aequivalentleitvermögen Λ I. Ra = 225	II. Ra = 258	Temperaturkoeffizient $\left[= \left(^1/_k \cdot \frac{dk}{dt}\right)_{18°}\right]$
0.05	99.4	106.6	0.0221 bei 1.024% $RaBr_2.2H_2O$
0.02	105.7	113.6	—
0.01	110.0	118.2	—
0.005	113.4	122.1	0.0225 „ 0.0286% „
0.002	117.1	126.0	—
0.001	119.4	128.5	—
0.0005	120.9	130.4	—
0.0002	122.7	133.0	—
0.0001	123.7	135.5	—

Durch Extrapolation ergibt sich für $\Lambda\infty$ 125 bis 126, resp. 135 bis 136, danach für die Ionenbeweglichkeit l_{Ra} in W. 58 für Ra = 225, resp. 68 für Ra = 258. — Wird das Atomgewicht des Ra zu 258 angenommen, so fällt l_{Ra} aus der Reihe l_{Ca}, l_{Sr}, l_{Ba} bedeutend heraus:

	Ca	Sr	Ba	Ra
225	51.8	51.7	55.5	58
258	51.8	51.7	55.5	68

Reines Radiumchlorid ist paramagnetisch; Magnetisierungszahl $k = +1.05 . 10^{-6}$, S. CURIE (*Diss.* 38). Für $BaCl_2$ ist $k = -0.40 . 10^{-6}$; für ein

Gemisch von $RaCl_2$ und $BaCl_2$ mit 17% $RaCl_2$ ist $k = -0.20 . 10^{-6}$, S. Curie; vgl. auch St. Meyer (*Ann. Phys.* **69**, (1899) 237).

b) *Strahlung der Radiumsalze.* (Vgl. Strahlung der radioaktiven Stoffe S. 3). — Radiumsalze senden α-, β- und γ-Strahlen aus. Die Aktivität ist dauernd und zeigt — sofern keine Aenderung des physikalischen Zustandes des Präparates bewirkt wird — nach Verlauf mehrerer Jahre keine merklichen Unterschiede. Frisch hergestellte Radiumsalze zeigen eine mit der Zeit zunehmende Aktivität, die nach Verlauf eines Monats einen konstanten Grenzwert annimmt. — F. Giesel (*Phys. Zeitschr.* **1**, (1899) 17; *Ann. Phys.* **69**, (1899) 92). — (Vergleiche Emanation S. 30.)

Die α-Strahlung der Radiumpräparate wurde früher als homogen angesehen: H. Becquerel (*Compt. rend.* **136**, (1903) 199, 1517); vgl. hierzu: J. Stark (*Phys. Zeitschr.* **4**, 586); W. H. Bragg (*Australasien Assoc. for the Advance of Science*, Jan. (1904). H. Becquerel (*Compt. rend.* **141**, (1905) 485); E. Rutherford (*Phys. Zeitschr.* **7**, (1906) 137); *Phil. Mag.* [6] **11**, (1906) 166); W. H. Bragg (*Phys. Zeitschr.* **7**, (1906) 143); *Phil. Mag.* [6] **10**, (1905) 600). Nach neueren Untersuchungen von E. Rutherford; W. H. Bragg u. Ph. Kleemann (*Phil. Mag.* (6) **10**, (1905) 318); Mackenzie (*Phil. Mag.* Nov. (1905); R. K. Mc. Clung (*Phil. Mag.* [6] **11**, (1906) 131); H. Bequerel (*Compt. rend.* **142**, (1906) 365; *Phys. Zeitschr.* **7**, (1906) 117) erfährt die α-Strahlung des Radiums im Magnetfeld eine verschieden starke Ablenkung. Nach Bragg u. Kleemann bestehen diese α-Strahlen aus vier verschiedenen Strahlenarten, die bis auf ihre Anfangsgeschwindigkeit in jeder Hinsicht gleich sind; sie rühren von den α-Spaltprodukten des Radiums her, wenn sich dieses im radioaktiven Gleichgewicht befindet (nämlich vom Radium selbst, von der Radiumemanation, von Radium A und Radium C). Die Flugweiten der verschiedenen α-Strahlen sind für 760mm Druck und 20° C.

Radium	3.50 cm.
Emanation oder Radium A	4.23 „
Radium A oder Emanation	4.83 „
Radium C	7.06 „

Das α-Teilchen gibt seine Energie nahezu umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus seiner Geschwindigkeit ab, Bragg u. Kleemann. —

c) *Mögliche Gewichtsänderung und Selbstelektrisierung von Radiumsalzen.* — A. Heydweiler (*Phys. Zeitschr.* **4**, (1902) 81) gibt an, daß bei Verwendung von 5 g mäßig starker radioaktiver Substanz ein regelmäßiger Gewichtsverlust von 0.02 mg pro 24 Stunden eintrat; nach Dorn (*Phys. Zeitschr.* **4**, (1903) 530) blieben dagegen 2.9 mg reines $RaBr_2$ während dreier Monate bis auf 0.001 mg gewichtskonstant.

W. Wien *Phys. Zeitschr.* **4**, (1903) 624) berechnet die pro Sek. von 1 g $RaBr_2$ ausgeschleuderten β-Teilchen zu $6.6 . 10^9$; wird angenommen, daß die β-Partikel Masse besitzen, so ist der Gewichtsverlust etwa 1.2×10^{-10} g pro Jahr. — An α-Teilchen werden nach Rutherford von 1 g $RaBr_2$ pro sec. 10^{11} fortgeschleudert, danach beträgt der pro Jahr fortgeschleuderte Bruchteil der Masse: 6×10^{-6}. — Betreffs Beseitigung elektrostatischer Einflüsse bei Wägungen durch Radium, siehe E. Dorn (*Verh. Phys. Ges.* **5**, (1903) 189).

Radiumpräparate können unter Umständen eine stark positive Ladung annehmen. Die α-Strahlen werden viel stärker absorbiert als die β-Teilchen; durch Zurückhalten der positiv geladenen α-Teilchen in einer für die negativ geladenen β-Teilchen durchlässigen Hülle wird positive Ladung derselben hervorgerufen. — Die Selbstelektrisierung, durch lange Dauer gesteigert, kann erhebliche Beträge annehmen, eine $RaBr_2$ enthaltende verschlossene Glasröhre wurde nach Dorn (*Phys. Zeitschr.* **4**, (1903) 507) durch Ritzen mittels einer Metallfeile unter Funkenbildung durchschlagen, analoges konstatierte S. Curie (*Diss.* 50 (1904). — Die Größe jener Ladung gibt ein Maß für die ausgesandte Strahlung. W. Wien (*Phys. Zeitschr.* **4**, (1903) 624), W. Seitz (*Phys. Zeitschr.* **5**, (1904) 395), ferner R. J. Strutt (*Phil. Mag.* [6] **6**, (1903) 588); F. Paschen (*Phys. Zeitschr.* **5**, (1904) 160). Betreffs Explosionsgefahr bei Radium siehe J. Precht (*Phys. Zeitschr.* **7**, (1906) 33); P. L. Mercanton (*Phys. Zeitschr.* **7**, (1906) 372).

d) *Wärmeentwicklung.* — Radiumsalze sind der Sitz einer fortwährenden selbsttätigen Wärmeentw.; die Temperatur von Radiumsalzen ist dauernd

höher als die der Umgebung, der Temperaturüberschuß hängt von der thermischen Isolation der Substanz ab, P. CURIE u. A. LABORDE (*Compt. rend.* **136**, (1903) 673). — F. GIESEL (*Ber.* **36**, (1903) 2370) konnte beim Einbringen des Thermometers in eine 0.7 g $RaBr_2$ enthaltende Glasflasche ein Ansteigen desselben um etwa 5° gegen die Temperatur der Umgebung beobachten; über einer mit Glimmer verschlossenen Kapsel mit 0,3 g $RaBr_2$ Inhalt zeigte das gegen Luftströmungen geschützte Thermometer eine Temperaturzunahme von fast 2° an. — Genauer läßt sich die entwickelte Wärmemenge mit dem BUNSEN'schen Eiskalorimeter messen; DEWAR u. CURIE. S. DEWAR (*British Association* (1903) bestimmen die Wärmemenge dadurch, daß sie letztere benutzen, um ein verflüssigtes Gas zum Sieden zu bringen, das Vol. der pro Zeiteinheit sich entwickelnden Gase wurde gemessen; nach DEWAR war der Betrag der Wärmeentw. in fl. Wasserstoff größer als in siedendem Sauerstoff und in siedendem Kohlendioxyd. — K. ÅNGSTRÖM (*Phys. Zeitschr.* **6**, (1905) 685) konstatiert, daß bei Verwendung von Kalorimetern aus Cu, Pb, Al die in den drei Metallen entwickelte Wärmemenge den gleichen Betrag besitzt; analog: RUNGE u. PRECHT (*Berl. Akad. Ber.* (1903) 783). Betreffs der abweichenden F. PASCHEN'schen Resultate s. *Phys. Zeitschr.* **5**, (1904) 566; **6**, (1905) 97); ferner RUTHERFORD u. BARNES (*Nat.* **71**, (1904) 151). — 1 g reines $RaBr_2$ entwickelt in einer Stunde etwa 100 Kal., P. CURIE (*Soc. Franc. de Phys.* Nr. 200, (1903) 2); E. RUTHERFORD u. BARNES (*Phil. Mag.* [6] **7**, (1904) 202) (110 Kal.); RUNGE u. PRECHT (*Berl. Akad. Ber.* (1903) 783) (105 Kal.); J. PRECHT (*Verh. d. Physik. Ges.* **3**, (1904) 101) (113.3 Kal.); K. ÅNGSTRÖM (*Svenska Vet. Akad. Arkiv f. mat. astronom. och fys.* **1**, (1904) 523) (117 Kal.). — Die Wärmeentw. ändert sich wenig mit der Natur der Umgebung, CURIE, RUTHERFORD, ÅNGSTRÖM; starke Magnet- und elektrische Felder bewirken keine Aenderung, K. ÅNGSTRÖM. — Frisch hergestelltes festes Radiumsalz entwickelt relativ nur wenig Wärme; jedoch nimmt die Wärmeentw. fortwährend zu und wird nach einem Monat konstant; das gleiche gilt für Lsgg.; nach einem Monat ist die Wärmeentw. dieselbe, wie die der festen Salze, S. CURIE (*Diss.* S. 85); die Wärmeentw. ist dann konstant und dauernd. K. ÅNGSTRÖM konnte innerhalb sieben Monate keine Aenderung beobachten.

Bildung von Emanation und Wärmeentw. stehen in direktem Zusammenhang: Wird durch starkes Erhitzen aus einem Radiumsalz die Emanation ausgetrieben, so nimmt die Wärmeentw. bis auf etwa 25% ab. Die verflüchtigte Emanation produziert zunächst noch Wärme, verliert aber diese Fähigkeit in dem Maße, wie sie ihre Aktivität einbüßt. Andererseits erlangt das Präparat in dem Maße wie Emanation neu gebildet wird, die Fähigkeit wieder, Wärme zu produzieren, RUTHERFORD u. BARNES (*Phil. Mag.* **7**, (1904) 202); *Nat.* **68**, 622; **69**, (1903) 126). — Die Wärmeentw. ist angenähert proportional der Zahl der fortgeschleuderten α-Teilchen, sie rührt von einer Absorption der α-Teilchen durch die radioaktive Substanz selbst her, RUTHERFORD u. BARNES.

Ungefähr ein Viertel der ausstrahlenden α-Teilchen rührt von dem ersten Zerfall des Radiums her, die übrigen drei Viertel entstehen durch das Zerfallen der Emanation, daher sinkt die Wärmewirkung durch Entfernen der Emanation auf den vierten Teil. — Betreffs Ursache der Wärmeentw. vgl. ferner: O. LODGE (*Nat.* **67**, (1903) 511); A. SCHUSTER (*Nat.* **69**, (1903) 5); J. W. MELLOR (*Nat.* 67, (1903) 560); N. HESEHUS (*J. russ. phys. chem. Ges.* **35**, (1903) 525); E. J. MILL (*Nat.* **69**, (1904) 224); J. K. PUSCHL (*Anz. Wien.* 270 (1905). — Ueber Versuche, die Sonnentemperatur aus der Wärmeentw. des Radiums zu erklären, s. W. E. WILSON (*Nat.* **68**, (1903) 222); W. B. HARDY (*Nat.* **68**, (1903) 548); R. J. STRUTT u. J. JOLY (*Nat.* **68**, (1903) 572); G. H. DARWIN (*Elektrical Rev.* **47**, (1905) 439). — Ueber Wärmeentw. des Radiums und Erdtemperatur s. C. LIEBENOW (*Phys. Zeitschr.* **5**, (1904) 625); G. VON DEM BORNE (*Habilitationsschr. Breslau* S. 37 (1905). — Betreffs Anwen-

lung des Radiums zur Prüfung der Strahlungsgesetze für niedere Temperaturen s. E. Bose (*Phys. Zeitschr.* **6**, (1905) 5).

E. Wirkungen der Radiumstrahlen.

I. Chemische Wirkungen. — Radiumstrahlen wirken in gleicher Weise wie Licht auf die in der *Photographie* verwendeten Substanzen, S. Curie (*Diss.* S. 88). — Eine Ausnahme macht nach G. Pellini u. E. Vaccari (*Accad. dei Lincei Rend.* [5] **13**, [2] (1904) 269) AgJ.

In nächster Nähe eines starken Präparates wird die photographische Platte im Moment geschwärzt, in Entfernungen von über 2 m ist die Wirkung noch beobachtbar; für Fleisch und Knochen besteht hinsichtlich der Durchlässigkeit kein merklicher Unterschied, S. Curie (*Diss.* 89). — Ueber die Ursache der Schleierbildung bei Radiographien vgl. Sekundärstrahlen S. 5. — Ueber weitere Einwirkungen von Radiumstrahlen auf die photographische Platte siehe: Petri (*Ann. Phys.* [4] **16**, 951); U. Behn (*Ann. Phys.* [4] **17**, 772); G. W. A. Kahlbaum (*Ann. Phys.* [4] **17**, 1009); C. Bonacin (*N. Cim.* [5] **8**, (1904) 125); H. Strout (*Nat.* **69**, (1904) 560); Skinner (*Chem. N.* **89**, 58).

Färbungen. — Glas, Porzellan nehmen meist eine violette oder braune Färbung an, P. u. S. Curie (*Compt. rend.* **129**, (1899) 829). Die jeweilige Färbung ist von der Zusammensetzung des betr. Glases abhängig; bei Mangangehalt tritt Violettfärbung ein. — Die Färbung durchdringt das ganze Glas und bleibt nach Entfernung der Strahlungsquelle bestehen. — Nach N. Georgiewski (*Eclair. el.* **40**, (1904) 320) soll nach Aufhören des Radiumeinflusses eine logarithmische Verminderung der Färbung eintreten. — Durch Erhitzen des Glases auf ca. 500° tritt unter Lichtentwicklung wieder Farblosigkeit ein, S. Curie (*Diss.* 88). — Nach Pellini u. Vaccari bewirken γ-Strahlen stärkste Färbung, α- und β-Strahlen nur Luminiszenz. — Intensive Sonnenstrahlen, Röntgen- und Kathodenstrahlen üben die gleiche Wirkung auf Glas aus, vgl. W. Crookes (*London R. Soc. Proc.* (1905)); R. Lucas (*Umschau* **9**, (1905) 388). —

Verschiedene Salze und Mineralien färben sich unter dem Einfluß der Radiumstrahlen, F. Giesel (*Verh. d. Deutsch. phys. Ges.* Januar (1900)), W. Ackroyd (*Chem. News* **88**, 205; *Chem. Soc. J.* **85**, (1904) 812). — Die Färbungen gleichen denen, welche Goldstein durch Kathodenbestrahlung erhalten hat: Kochsalz wird braungelb, Kaliumchlorid amethystfarben, Kaliumsulfat grünlichblau, entsprechend färben sich Kaliumbromid, Flußspat, F. Giesel; Kaliumuranylsulfat wird gelb, Natriumbikarbonat amethystfarben; W. Ackroyd; Mercurosulfat wird braun, Skinner (*Proc. Cambr. Phil. Soc.* **12**, 260); desgleichen Radiumplatincyanür, Baryumplatincyanür. Die Braunfärbung beruht hier auf einem starken Dichroismus der Kristalle und ist nur an einem Haufen kreuzweise übereinanderliegender Kristalle bemerkbar. F. Giesel (*Verh. Phys. Ges.* **2**, (1900) 9). — Die Färbung tritt besonders tief und intensiv ein, wenn die Salze vorher geglüht oder geschmolzen werden; vgl. F. Goldstein (*Berl. Akad. Ber.* Febr. (1901)). — Geringe Verunreinigung von Kaliumsulfat durch KCl gibt violett anstatt grün, Natriumsulfat mit etwas Soda geschmolzen färbt sich dunkelviolett, F. Giesel. — Ueber die Färbung von Edelsteinen siehe A. Miethe (*Ann. Phys.* [4] **19**, (1906) 633).

Die Färbung durchdringt die Salze; im Tageslicht, beim Erhitzen bleichen sie schnell aus und sind im Tageslicht photoelektrisch wirksam, Elster u. Geitel (*Phys. Zeitschr.* **4**, (1902) 113). — Die angenommene Färbung verschwindet mit dem Auflösen des Salzes. — Zur Theorie der Salzfärbung vgl. Elster u. Geitel, Abegg (*Ann. Phys.* **62**, (1897) 425); F. Giesel (*Ber.* **30**, (1897) 156); E. Wiedemann u. G. C. Schmidt (*Ann. Phys.* **64**, (1898) 78); G. C. Schmidt (*Ann. Phys.* [4] **7**, (1902) 321; *Phys. Zeitschr.* **3**, (1902) 114, 474; *Monatsh. Chem.* **22**, (1901) 671); E. Bose (*Phys. Zeitschr.* **5**, (1904) 329). —

Durchsichtiger Quarz wird zu Rauchquarz, farbloser Topas wird gelb, orange, S. CURIE, Glimmer, zwischen gekreuzte Nikols gelegt, zeigt an den bestrahlten Stellen chromatische Polarisationsänderungen, welche durch Erwärmung verschwinden; Gips, isländischer Doppelspat verändern ihre optischen Eigenschaften, werden aber nicht gefärbt, N. GEORGIEWSKI (*Eclair. el.* **40**, (1904) 320). — Diamant, in $RaBr_2$ eingebettet, färbt sich allmählich dunkel unter Bildung von Graphit, W. CROOKES (*Chem. News* **90**, (1904) 1). — Weißer Phosphor wird in die rote Modifikation verwandelt; Mercurichlorid, in Ggw. von Oxalsäure, wird ebenso wie durch Licht, in Kalomel übergeführt, H. BECQUEREL (*Compt. rend.* **133**, (1901) 709). — Salpetersäure bildet Dämpfe von salpetriger Säure, M. BERTHELOT (*Compt. rend.* **133**, (1901) 659). —

Die H_2O_2-Zersetzung wird katalytisch beschleunigt, FENTON (*Proc. Cambr. Phil. Soc.* **12**, 424). — In einem Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff findet in Ggw. von Radium W.bildung statt: C. W. EDWARD's (*New York Akad. of Science* Dez. (1904); BERGEN DAVIS u. C. W. EDWARDS (*Chem. Soc. Ind. J.* **24**, (1905) 230). — Ueber den Einfluß von Radiumstrahlen auf Chlorknallgas vgl. W. P. JORISSEN u. W. C. RINGER (*Ber.* **38**, (1905) 899). —

Wasser, in welchem Radiumsalze gelöst sind, wird unter Bildung von H und O zersetzt. F. GIESEL u. G. BODLÄNDER (*Ber.* **36**, (1903) 347); W. RAMSAY u. F. SODDY (*London R. Soc. Proc.* **72**, (1903) 204). — 1 g. eines ca. 5%igen Radiumpräparates gab nach G. BODLÄNDER in 16 Tagen 3.5 ccm Gas, wovon 78% H_2 und 17% O_2 waren; die Lsg. war durch Br braun gefärbt. — Nach RAMSAY (*Meddelanden fran. k. Vetensk. Nobelintitut* **1**, (1905) 1), rührt die W.-zersetzung lediglich von den α-Strahlen her. — Luft wird ozonisiert, wenn sie in direkter Verb. mit dem Radiumpräparat steht, P. u. S. CURIE (*Compt. rend.* **129**, (1899) 823); F. GIESEL (*Verh. phys. Ges.* **2**, (1900) 9). — (Ueber elektrolytische Wirkung der Becquerelstrahlen vgl. K. SCHAUM (*Zeitschr. wiss. Photogr.* **2**, (1904) 47)).

An Aluminium entstehen nach Monaten stark aktive Tropfen, die wie geschmolzenes Al aussehen, N. ORLOW (*J. russ. phys.-chem. Ges.* **36**, (1904) 41). —

Oxalsäure und Uranylnitrat, desgleichen Nitroprussidnatrium und $FeCl_3$ reagieren unter dem Einfluß der Radiumstrahlen im Dunkeln nicht, PELLINI u. VACCARI (*Accad. dei Lincei Rend.* [5] **13**, (1904) 269). —

Jodoform, welches in Chloroform, CS_2 oder in Pyridin gelöst ist, färbt sich im Dunkeln schnell purpurrot unter Ausscheidung von Jod. — Werden Platinelektroden in solche in Purpurfärbung begriffene Lsgg. eingeführt und ein elektrisches Feld von ca. 4 Volt erzeugt, so fällt an den Elektroden eine schwere ölige Fl. herab, wahrscheinlich Methyljodid, W. B. HARDY u. G. WILLCOCK (*Zeitschr. physik. Chem.* **47**, (1904) 347). — Jodsäure wird zersetzt, M. BERTHELOT (*Compt. rend.* **133**, (1901) 659). — Lsgg. von w. Jodwasserstoffsäure, Lsgg. von Propyl- und Isopropyljodid in Jodoform werden durch Licht stärker als durch Radiumstrahlen beeinflußt, PELLINI u. VACCARI — Allozimtsäure, α-Bromallozimtsäure, β-Bromallozimtsäure gehen unter der Einw. von Sonnenlicht leichter in die beständigen Isomeren über als unter der Einw. fortgesetzter Radiumstrahlung, J. J. SUDBOROUGH (*Proc. Chem. Soc.* **20**, 166). — Lsgg. von Globulin erleiden eine Aenderung der Farbe und der Viskosität (α-Strahlen), W. B. HARDY (*Proc. Cambr. Phil. Soc.* **12**, (1903) 201; *Chem. News* **88**, (1903) 73). — Gibt man zu kolloidalen Lsgg. von Fe und Ag eine solche Menge Natriumacetat, daß die Kolloide gerade noch nicht gefällt werden, so wird durch Bestrahlung das positive

Kolloid (Fe-Hydrat) ausgefällt, das negative (Ag) bleibt unbeeinflußt, V. Henry u. A. Mayer (*Compt. rend.* **138**, (1904) 521). —

Frische Hühnereier erhalten an der bestrahlten Stelle dunkle Flecke, starre Konsistenz und schmecken nach zersetzten Lecithin, G. Schwarz (*Pflüg. Arch.* **100**, (1903) 532). — Eierschalen werden braun und verlieren an Festigkeit, G. Schwarz, ebenso Papier, in welchem Radiumpräparate längere Zeit aufbewahrt werden; Celluloid verliert an Festigkeit, F. Giesel (*Radioaktive Stoffe* S. 18), desgleichen organische Substanzen wie Holz, Kampfer, Blythwood (*Phil. Mag.* **7**, (1904) 233). (Siehe ferner: *Physiologische Wirkungen* S. 28). — Die Tragfähigkeit von Seidenfäden nimmt ab, H. P. Martin u. W. P. Morton (*Nat.* **72**, (1905) 365); Battist zerfällt nach etwa 4 Tagen, Blythwood. —

Gewisse Radiumsalze unterliegen einer chemischen Selbstzersetzung. Radiumhaltiges Baryumchlorid entwickelt Oxydationsstufen des Chlors, das Bromid Brom, unter Bildung von Ozon und Baryumoxyd, welches seinerseits wieder durch das CO_2 der Luft in Karbonat verwandelt wird, P. u. S. Curie (*Compt. rend.* **129**, (1899) 823); F. Giesel (*Verh. phys. Ges.* **2**, (1900) 9). In wssr. Lsg. tritt noch infolge sekundärer Einw. von Br auf Baryumhydroxyd Bildung von unterbromigs. Salz ein, F. Giesel (*Ber.* **35**, (1902) 3608). —

II. *Physikalische Wirkungen.* — Radiumstrahlen ionisieren die Luft (vgl. S. 3). — Büschel- und Funkenentladungen (Kathode: Metallscheibe, Anode: Kugel) gehen in Glimmentladung über; das Material der negativen Elektrode ist, sofern es nicht isolierend ist, beliebig wählbar, J. Elster u. H. Geitel (*Ann. Phys.* **69**, (1899) 674). — Der Uebergang elektrischer Entladungen zwischen den Polen einer Funkenstrecke wird erleichtert, Elster u. Geitel; der Effekt tritt auch ein, wenn das Radium in eine 1 cm dicke Bleihülle eingeschlossen wird, P. u. S. Curie (*L'Elektricien* Jan. (1904)). Siehe ferner: G. A. Berti (*Il unovo Cimento* [5] **70**, (1905) 39); M. Cantor (*Ann. Phys.* [4] **9**, (1902) 452); Grusinzeff (*J. russ. phys.-chem. Ges.* **34**, (1902) 357); Hemptinne (*Compt. rend.* **133**, (1901) 934) (Elektrodenlose Entladung); Lebedinsky (*J. Elektrischestwo* (1902) 318, 352); D. Sokolzoff (*J. russ. phys.-chem. Ges.* **36**, 251); A. Stefani u. L. Magri (*Accad. dei Lincei Rend.* [3] **13**, [1] (1904) 268); R. S. Willows u. J. Peck (*Phil. Mag.* [6] **9**, (1905) 378). —

Flüssige Dielektrika (CS_2, Petrol-Ae., Chlorkohlenstoff, Benzin, fl. Luft, Vaselinöl, Amylen) erhalten eine gewisse *elektrische Leitfähigkeit*; mit sinkender Temperatur vermindert sich dieselbe etwas. P. Curie (*Compt. rend.* **134**, (1902) 420); ferner A. Righi (*Accad. dei Lincei* [5] **14**, II, 207; *Phys. Zeitschr.* **6**, (1905) 877). — Wird der Raum zwischen einem Cu- und einem Al-Zylinder mit Paraffin ausgefüllt und in die inneren Zylinder Radiumsalz eingeführt, so wird das Paraffin leitend und zeigt nach Wegnahme des Salzes längere Zeit erheblich verminderten Widerstand, H. Becquerel (*Compt. rend.* **136**, (1903) 1173). — Schellack, Glimmer, Hartgummi werden gleichfalls leitend, A. Becker (*Ann. Phys.* [4] **12**, (1903) 124). — Der Widerstand von Selen wird (ebenso wie durch Belichtung) vermindert, Himstedt (*Phys. Zeitschr.* **1**, (1900) 476); E. Bloch (*Compt. rend.* **132**, (1901) 914). — Der Widerstand von Cu, Fe, Bi, Pt, Stahl, Messing steigt durch Bestrahlung und fällt mit der Wegnahme des aktiven Präparates, Br. Sabat (*Compt. rend.* **140**, (1904) 139); R. Paillot (*Compt. rend.* **138**, (1904) 139) (Bi). — Der Widerstand von Al wird nicht beeinflußt, J. Trombridge u. W. Rollins (*Sill. Amer. J.* [4] **18**, (1904) 77). — Läßt man auf reines W. Radiumstrahlen einwirken, so tritt eine Leitfähigkeitsvermehrung von der Größenordnung $0{,}01.10^{-6}$ ein, F. Kohlrausch (*Ber. Phys. Ges.* (1903) 261; *Ann. Phys.* [3] **20**, (1906) 87).

Betreffs Einwirkung auf die Kontaktelektrizität: N. Hesebus (*J. russ. phys.-chem. Ges.* **37**, (1905) 29), —

Einfluß auf die Erkaltungsgeschwindigkeit heißer Körper: Georgiewski (*J. russ. phys.-chem. Ges.* **35**, (1903) 353). —

Radiumstrahlen rufen (ebenso wie Kathodenstrahlen, ultraviolettes Licht) in übersättigtem Dampf Kondensation hervor, J. J. Thomson (*Phil. Mag.* März (1903). Die elektrische Ladung eines Gasions beträgt danach 3.4.10—10 e. s. Einheiten — Vgl. hierzu: C. P. R. Wilson (*London R. Soc. Proc.* **64**, (1898) 127), H. A. Wilson (*Jahrb. f. Radioaktivität* **1**, (1904) 20); H. Gerdien (*ibid.* **1**, (1904) 25) (Literatur!); K. Schaum (*Zeitschr. f. wiss. Photogr.* **3**, (1905) 239). —

Phosphoreszenz. — Radiumstrahlung ruft bei einer großen Zahl von Stoffen Phosphoreszenz hervor, namentlich bei solchen, welche auch durch Licht, Röntgenstrahlen usw. zur Phosphoreszenz angeregt werden. P. u. S. Curie, S. Curie (*Diss.* S. 80); H. Becquerel (*Compt. rend.* **129**, (1899) 912); F. Giesel (*Phys. Zeitschr.* **1**, (1899) 43); H. Bary (*Compt. rend.* **130**, (1900) 776); G. T. Beilby (*London R. Soc. Proc.* **74**, (1905) 506, 511). — Sehr empfindlich sind Baryumplatincyanür, Zinkoxyd, Zinksulfid, Diamant. Imitationen leuchten nur äußerst schwach. Weiterhin tritt Phosphoreszenz auf bei Uranylkaliumsulfat, Doppelspat, Flußspat, den Salzen der alkalischen Erden (Bary, Beilby), Bergkristall, Willemit, Kunzit. Baskerville u. F. Kunz (*Chem. News.* **89**, (1904) 1). — Bei festen kristallinischen Benzolderivaten ist die Leuchtwirkung um so größer, je ringreicher die Verbb. sind, H. Kaufmann (*Ber.* **37**, (1904) 2946). — In geringem Maße werden leuchtend: Papier, Baumwolle, tierische Haut, Blut, Horn, Nägel, Speichel, S. Exner (*Zentralbl. f. Physiol.* **17**, (1903) 177). — Von Fll. werden leuchtend: W.; sehr stark: Petroleum, F. Giesel (*Ber.* **34**, (1901) 3776). — Das Leuchtvermögen nimmt mit der Zeit ab, gleichzeitig erleiden die phosphoreszierenden Substanzen Veränderungen (S. *Chemische Wirkungen* S. 23). Weitere Literatur (Becquerelstrahlen): W. Arnold (*Ann. Phys.* **61**, (1897) 324); A. de Hemptinne (*Compt. rend.* **133**, (1901) 934); C. v. Schweidler (*Phys. Zeitschr.* **4**, (1903) 521); F. H. Glew (*Nat.* **68**, (1903) 200); W. A. Ackroyd (*Nat.* **68**, (1903) 269; *Chem. News.* 88, (1903) 205).

Radiumverbb. zeigen Eigenphosphoreszenz; wasserfreie Haloidsalze emittieren besonders starkes Licht, bei feuchter Luft verlieren sie einen Teil ihrer Leuchtkraft und gewinnen dieselbe durch Trocknen wieder, F. Giesel; Lsgg. leuchten schwach. — Bei sehr aktiven Präparaten verändert sich im Laufe einiger Monate die Farbe des Lichtes, wird mehr violett und nimmt beträchtlich ab; durch Auflösen des Salzes in W. und Wiedertrocknen wird das ursprüngliche Leuchten wieder hergestellt, S. Curie (*Diss.* S. 82). — Das Leuchtvermögen nimmt mit Wachsen der Reinheit des Salzes ab: reines $RaBr_2$ ist nur sehr schwach leuchtend. W.freies Baryumchlorid wird durch α- und β-Strahlen zur Phosphoreszenz angeregt, das kristallwasserhaltige nicht. W. Marckwald (*Ber.* **37**, (1904) 90). — Das Phosphoreszenzlicht ist bläulich, das Spektrum weist Verstärkungen auf, deren Stellungen den glänzenden Banden des Stickstoffs entsprechen. W. u. Lady Huggins (*London R. Soc. Proc.* **72**, (1903) 196, 409; **76**, (1905) 488).

Der Stickstoff der Luft wird in der Umgebung von Radiumbromidkristallen leuchtend; das Licht emittiert die Wellenlängen 357.7; 337.1; 330; 315.9; F. Himstedt u. G. Meyer (*Ber. Naturf. Ges. Freiburg* **16**, (1905) 13). Nach den älteren Versuchen von Huggins erstreckt sich das Bandenspektrum des Stickstoffs nicht über die Grenzen der Radiumkristalle hinaus. — In evakuierten Gefäßen läßt sich das Stickstoffspektrum nicht beobachten, W. Crookes u. Dewar (*British Assoc.* (1903). — Ferner: Walter u. Pohl (*Ann. Phys.* [4] **18**, (1905) 406; *Ber Phys. Ges.* **7**, (1905) 458); Theorie: J. Stark (*Jahrb. f. Radioaktivität* **2**, (1905) 147).

Das Leuchtvermögen der Salze wird durch Temperaturerniedrigung (fl. Luft) nicht beeinflußt, S. CURIE (*Soc. franc. de phys.* März (1900). — Für β-Strahlen ist Baryumplatincyanür am empfindlichsten, für α-Strahlen Sidotblende W. CROOKES (*London R. Soc. Proc.* **71**, (1903) 405); ELSTER u. GEITEL (*Phys. Zeitschr.* **4**, (1903) 439); F. GIESEL (*Ber.* **36**, (1903) 2369).

β-Strahlung ruft auf phosphoreszierender Zinkblende nur gleichmäßiges Leuchten hervor, α-Strahlung Scintillierung, d. h. einen Regen von Lichtpunkten, die fortwährend erscheinen und wieder verschwinden. (Spinthariskop von W. CROOKES); dünne Lackschicht auf dem Schirm verhindert dieses Leuchten. — Nach H. BECQUEREL (*Compt. rend.* **137**, (1903) 629) ist Scintillierung ein Triboluminiszenzphänomen, nach W. CROOKES rührt die Erscheinung von dem Aufprallen der α-Teilchen her. — Nach WOOD (*Phil. Mag.* [6] **70**, (1905) 427) werden nur Verunreinigungen enthaltende Kristalle zum Leuchten gebracht; Dauer eines Lichtblitzes etwa $^1/_{20000}$ Sekunden. Ferner: C. S. St. WEBSTER (*Chem. News.* **88**, (1903) 83).

Nach M. SEDDIG (*Zeitschr. f. wiss. Photogr.* 2, (1904) 292) bewirken Temperaturerhöhung und -erniedrigung ein phosphoreszenzähnliches gleichmäßiges Aufleuchten des Sidotschirmes. Ein ähnliches Aufleuchten findet statt beim Biegen des Schirmes, beim Behauchen, im heißen Dampfstrom, besonders lebhaft nach kurzem Eintauchen in heißes W., beim Verdunsten von aufgespritztem Ae. H. BAUMHAUER (*Phys. Zeitschr.* **5**, (1904) 289). — Sorgfältig vor Licht- und Radiumeinww. geschützte Sidotschirme zeigen nach M. SEDDIG regelmäßig ein deutliches Scintillieren. Als absolutes Reagenz auf Radioaktivität kann danach das Phosphoreszieren und Scintillieren der Sidotblende nicht gelten.

Das Thermoluminiszenzvermögen des Flußspates läßt sich durch Radiumbestrahlung regenerieren, H. BECQUEREL (*Compt. rend.* **129**, (1899) 912). — Durch Radium gefärbtes Glas sendet bei Erhitzung auf ca. 500° C Licht aus, S. CURIE (*Diss.* 81). — Werden feste Lsgg. von Manganosulfat in Calciumsulfat Radiumstrahlen ausgesetzt und sodann erwärmt, so tritt Thermoluminiszenz auf, E. WIEDEMANN (*Phys. Zeitschr.* **2**, (1901) 269); ferner: J. BORGMANN (*Compt. rend.* **124**, (1897) 895).

III. *Physiologische Wirkungen.* α) *Wirkungen auf die Epidermis.* — Diese sind in verstärktem Maße denjenigen analog, welche Röntgenstrahlen oder ultraviolettes Licht hervorrufen (Verbrennung), WALKHOFF (*Photogr. Rundschau*, Okt. (1900); F. GIESEL (*Ber.* **33**, (1900) 3570); H. BECQUEREL u. P. CURIE (*Compt. rend.* **132**, (1901) 1289).

Wird auf die Haut eine, ein Radiumpräparat enthaltende Celluloidkapsel gelegt, so entsteht eine Rötung der Haut, entweder sofort oder nach Verlauf einer um so längeren Zeit, je schwächer und kürzer die Einw. war, in manchen Fällen entstehen Blasen oder schwer heilende nässende Geschwüre. — E. J. LONDON (*Berl. klin. Wochenschr.* **42**, (1905) 1336) gibt an, daß bei Verwendung von 18 mg $RaBr_2$ eine Viertelminute hinreicht, um einen nach einigen Tagen erscheinenden rötlichen, dann dunkelbraunen, nach zwei Jahren noch vorhandenen Fleck zu erzeugen. — Nach SCHOLTZ (W. MARCKWALD: Becquerelstrahlen *Moderne ärztliche Bibliothek, Berlin* (1904) genügen 4 bis 5 Minuten, um nach 2 bis 3 Wochen Haarausfall zu veranlassen. Bestrahlung von 10 bis 15 Minuten hat Blasenbildung, Bestrahlung von 20 bis 30 Minuten bis in die Bindegewebe reichende Geschwürbildung (Ulzeration) zur Folge. — Die Haut von Frauen und Kindern ist empfindlicher als die des Mannes. — Kranke Haut wiedersteht schwächer als gesunde. — In der Entw. begriffene Gewebe werden besonders stark angegriffen, BOHN (*Compt. rend.* **136**, (1903) 1012). — Dünne Metallschichten halten die Wirkung nicht ab. — Die Nägel der Hände werden brüchig. — Ferner L. EXNER (*Wien. Klin. Wochenschr.* Juni (1903); EXNER u. HOLZKNECHT (*Wien. Akad. Ber.* **112**, (1903) III. 156). — Nach OUDIN erleiden die unter der Haut endigenden Verzweigungen der Ernährungsnerven Störungen, nach KIENBOECK entsteht eine durch Absorption der Strahlen hervorgerufene chemische Veränderung der Haut (Bildung von Giften); P. BESSON, *Das Radium, Leipzig* (1905). —

Die Wirksamkeit der α-Strahlen ist infolge ihrer leichten Absorbierbarkeit auf die Oberfläche beschränkt. —

β) *Wirkung auf das Auge.* — Wird ein Radiumpräparat auf die Schläfe oder das geschlossene Augenlid gelegt, so wird die Empfindung einer das Auge erfüllenden Helligkeit erzeugt; bei reinem Radiumsalz kommt die

Wirkung auch bei Annäherung des Präparates an den Hinterkopf zustande, F. GIESEL (*Phys. Zeitschr.* **1**, (1899) 43). —

Blinde, deren Netzhaut intakt ist, sind gegen die Einw. empfindlich. — Die Wirkung ist eine Phosphoreszenzwirkung, alle Medien des Auges werden unter der Wirkung des Radiums fluoreszierend, wodurch Helligkeitsempfindung zustande kommt. Das blinde Auge kann nur einen diffusen Lichtschein wahrnehmen, jedoch keine Bilder. — F. HIMSTEDT u. W. A. NAGEL (*Verh. Naturf. Ges. Freiburg* **11**, (1901) 139; *Ann. Phys.* [4] **4**, (1901) 537) ferner HARDY u. ANDERSON (*London R. Proc. Soc.* 72, (1903) 393); S. EXNER (*Centralbl. f. Physiol.* 17, (1903) 177). —

Betreffs Radiumbestrahlung bei Augenerkrankungen: A. DARRIER (*La clinique ophtalmologique*, Okt. (1903)); bei Lupus: DANLOS (*Soc. de dermatol.* Nov. (1901)); HALLOPAN u. GADAND (*ibid.* Juli (1902)); BLANDAMOUR (*Dissert. Paris* (1902)); STRASSMANN (*Arch. f. Dermatol.* 71, (1904) 104); bei Tollwut: G. TIZZONI u. A. BONGIOVANNI (*Centralbl. f. Bakteriol.* **39**, (1905) I. 473); bei Krebs: S. EXNER (*Wien. Akad. Ber.* **112**, (1903) III. 285); C. NEUBERG (*Zeitschr. f. Krebsforschg.* **1904**, 171). — Vgl. ferner: R. WERNER (*Münch. med. Wochenschr.* 52, (1905) 1625) (Desinfektion von Wunden); — H. SIEBER (*Chem. Soc. Ind. J.* Dez. (1904)); A. BECK (*Krakau. Akad. Anz.* **1905**, 286) (Periphere Nerven). —

γ) *Wirkung auf Tiere und Pflanzen.* — Einw. auf Rückenmark und Gehirn ruft Lähmung hervor; die Wirkungen auf die Haut sind denen bei Menschen beobachteten im wesentlichen analog, DANYSZ (*Compt. rend.* **136**, (1903) 461); BOHN (**136**, (1903) 1012); E. G. WILLCOCK (*Nat.* **6**, (1903) 55). — Schmetterlingslarven gehen durch Bestrahlung teils zugrunde, teils werden sie in ihrer Entw. gehemmt. — Vgl. ferner M. MENDELSOHN (*Compt. rend.* **140**, (1905) 463) (Wirkung auf Zitterfische). —

Lebende Pflanzenblätter erhalten an der bestrahlten Fläche eine gelbe Färbung und braunrote Flecken, F. GIESEL (*Radioaktive Substanzen, Stuttgart* (1902) S. 19). — Das Wachstum von Pflanzen wird gehemmt KOERNICKE (*Ber. D. bot. Ges.* **22**, 155; *Himmel und Erde* **17**, (1904) 1); das gleiche gilt für Kressensämlinge, H. H. DIXON (*Nat.* **69**, (1903) 5). — Bei keimenden Samenkörnern wird die Entw. von CO_2 gehemmt, H. MICHULS u. P. DE HEEN (*Belg. Acad. Bull.* No. 1, **29**, (1905)). — Ferner J. DAUPHIN (*Compt. rend.* **138**, (1904) 154). (Einw. auf Pilze.)

δ) *Wirkung auf Fermente etc.* — Radiumstrahlen verhindern oder hemmen die Entw. von Bakterienkulturen, ASCHKINASS u. CASPARI (*Arch. d. Ges. Physiol.* **86**, (1901) 603); J. DANYSZ (*Compt. rend.* **136**, (1903) 461; **137**, (1903) 1296). Die Wirkung ist von der Beschaffenheit des Nährbodens abhängig; auf in Entw. begriffene Kulturen ist sie um so empfindlicher, je rascher die Kulturen wachsen; wirkliche Abtötung erfordert lange Expositionszeit; S. C. PRESCOTT (*Science* (*N. S.*) **20**, (1904) 246) konnte eine Wirkung auf frische Kulturen von Komma- und Diphteriebazillen nicht nachweisen. — Siehe ferner: W. B. HARDY u. E. G. WILLCOCK (*Zeitschr. phys. Chem.* **47**, (1904) 347); HENRY u. MAYER (*Compt. rend.* **138**, (1904) 521); E. G. WILLCOCK (*J. of. Physiol.* **30**, 449; *Nat.* **69**, (1903) 55).

Im Darm des Frosches lebende Protozoen (Opalina ranarum) bleiben außerhalb des Froschdarmes bei Radiumbestrahlung länger am Leben, A. VENEZIANI (*Centralbl. f. Physiol.* **18**, 130). — Mikroorganismen, die durch die Strahlung getötet sind, werden nach mehrtägiger Bestrahlung selbst radioaktiv; die von ihnen ausgesandten Strahlen durchdringen dünne Bleischichten, ALLAN B. GREEN (*London R. Proc. Soc.* **73**, (1904) 375).

Trypsin wird durch 48stündige Bestrahlung vollkommen inaktiv, HENRY u. MAYER. — Die Wirksamkeit von Lab wird durch mehrstündige Bestrahlung vermindert, S. SCHMIDT-NIELSEN (*Beitr. z. chem. Physiol. und Pathol.* **5**, 308). — Die Wirksamkeit von Schlangengift wird abgeschwächt, C. PHISALIX (*Compt. rend.* **138**, (1904) 526). — Das Gift der Brillenschlange und de[illegible] wird wirkungslos, das des Molches und der Kröte wird nicht [illegible]SALIX (*Compt. rend.* **140**, (1905) 600). —

F. Radiumemanation.

Radiumsalze geben beständig ein materielles, temporär-radioaktives Agens ab, das den Charakter eines Gases besitzt, Radiumemanation genannt. E. Dorn (*Abh. Naturf. Ges. Halle* **22**, (1900) *S. A.*; *Ueber die von radioaktiven Substanzen ausgesandte Emanation, Stuttgart* (1900).

I. *Physikalische Eigenschaften und Wirkungen.* — Die Emanation zeigt die Eigenschaften eines temporär aktiven Körpers: sie vermag Gase zu ionisieren, auf die photographische Platte einzuwirken; an einer großen Zahl von Stoffen wird lebhafte Phosphoreszenz hervorgerufen, besonders emdfindlich ist Sidotblende; Glasgefäße, welche Emanation enthalten, werden leuchtend, am empfindlichsten ist Thüringer Glas. P. Curie (*Phys. Zeitschr.* **5**, (1904) 316). Dasselbe gilt für Wollastonit, Willemit, Greenockit, besonders hell leuchtet Tuffangit-Diamant, Ch. Baskerville u. L. B. Lockhart (*Sill. Amer. J.* [4] **20**, (1905) 95). Ferner W. Duane (*Compt. rend.* **140**, (1905) 581, 786).

II. *Gasnatur der Emanation.* α) *Diffusion.* — Dieselbe zeigt die Erscheinungen derselben und folgt dem Diffusionsgesetz der Gase, P. Curie u. J. Danne (*Compt. rend.* **136**, (1901) 276). Die Emanation geht mit äußerster Leichtigkeit durch feinste Löcher und Spalten fester Körper, P. Curie u. Debierne (*Compt. rend.* **133**, (1901) 276, 931). Sie durchdringt Baumwollbäusche, Karton, dünne Metallfolien aus Ag, Au, Al; Glasplatten minimalster Dicke halten sie zurück, desgleichen Glimmerplättchen von 0.006 cm Dicke. — Die Ausströmungsgeschwindigkeit ist proportional der vorhandenen Emanationsmenge, sie ändert sich proportional mit dem Querschnitt und umgekehrt mit der Länge der Kapillare. — Diffusionskoeffizient in Luft bei 10°: 0.10, P. Curie u. J. Danne — 0.08 nach Rutherford u. Brooks (*Phil. Mag.* **4**, (1902) 1); (Kohlensäure: 0.15). — Die Emanation vermag in Fll. hinein zu diffundieren; der Diffusionskoeffizient ist für die verschiedenen Fll. verschieden: in W. 0.066 cm pro Tag, in Toluol 0.375 cm pro Tag, Fr. Wallstabe (*Dissert. Halle* (1903); *Phys. Zeitschr.* **4**, (1903) 721).

β) Die Emanation folgt dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetz, W. Ramsay u. F. Soddy (*Compt. rend.* **138**, (1904) 1388). Werden 2 Glasbehälter miteinander in Verbb. gesetzt, von denen einer Emanation, der andere keine enthält, so verbreitet sich die Emanation in den zweiten Behälter. Im Gleichgewichtszustand steht die Emanation in den beiden Behältern im Verhältnis der Voll., P. Curie u. Debierne; E. Goldstein (*Ber. Phys. Ges.* **5**, (1903) 392). — Werden zwei mit Emanation gefüllte, auf verschiedenen Temperaturen befindliche Gefäße in Verb. gebracht, so verteilt sich die Emanation ebenso wie es ein ideales Gas getan haben würde. —

γ) *Absorption.* — Die Emanation folgt dem Dalton'schen Absorptionsgesetze. Die Emanation wird von Fll. absorbiert, der Betrag der Absorption ist von Fl. zu Fl. verschieden und von der Temperatur abhängig, v. Traubenberg (*Phys. Zeitschr.* **5**, (1904) 134); F. Himstedt (*Phys. Zeitschr.* **5**, (1904) 210). Ist α das Verhältnis der Konzz. in der Fl. zu der in Luft, so ist für W. bei Zimmertemperatur: $\alpha = 0.34$, v. Traubenberg; nach H. Mache (*Wien. Akad. Ber.* **113**, (IIa) *Nov.* (1904): 0.33; nach R. Hofmann (*Phys. Zeitschr.* **6**, (1905) 337): 0.23. — Das Absorptionsvermögen nimmt mit steigender Temperatur linear ab; Petroleum läßt sich bei —21° etwa 2.5 mal stärker aktivieren als bei Zimmertemperatur, R. Hofmann. — Durch Auskochen der Fl. wird die Emanation ausgetrieben. Vgl. auch. H. W. Schmidt (*Phys. Zeitschr.* **6**, (1905) 561). —

δ) *Okklusion.* — Durch gewisse feste Körper (Celluloid, Kautschuk) wird die Emanation okkludiert, P. Curie (*Phys. Zeitschr.* **5**, (1904) 317); R. Dittmar (*Gummi-Zeitg.* **19**, 3). — Dadurch erhalten diese Substanzen die Fähigkeit, Tage hindurch Emanation auszusenden. — Die Emanation kann nur schwer aus festen Körpern austreten. Wird ein Radiumsalz erhitzt, so wird die radioaktive Emanation, welche sich in dem Salz angesammelt hat, ausgetrieben (Erhitzen auf Rotglut bewirkt eine 5000fache Aktivitätssteigerung). E. Rutherford (*Phys. Zeitschr.* **2**, (1901) 431). —

Ein stark geglühtes Radiumsalz besitzt kaum mehr die Fähigkeit, Emanation nach außen abzugeben; die Bildungsgeschwindigkeit wird durch den Glühprozeß nicht verändert oder zerstört, vielmehr wird die Geschwindigkeit des Entweichens der Emanation

infolge des veränderten physikalischen Zustandes des Salzes vermindert. Wird das geglühte Salz aufgelöst und wieder getrocknet, so stellt sich der ursprüngliche Zustand wieder her. — Betreffs der Natur der okkludierten Gase s. Umwandlung von Radiumemanation im Helium (S. 31), ferner DEWAR u. P. CURIE (*Chem. News.* **89**, (1904) 85; *Compt. rend.* **138**, (1904) 190). —

ε) *Kondensation.* — Die Radiumemanation läßt sich bei — 150° C kondensieren, E. RUTHERFORD u. F. SODDY (*Phil. Mag.* [6] 5, (1903) 561). Befinden sich von zwei mit Emanation gefüllten, in Verb. stehenden Gefäßen das eine auf der Temperatur der fl. Luft, das andere auf Zimmertemperatur, so läßt sich die Emanation durch Vertauschen der Temperaturen aus dem wärmeren Gefäß in das kältere überdestillieren, F. HIMSTEDT. —

III. *Chemische und physiologische Wirkungen der Emanation.* — Glas färbt sich in wenigen Stunden violett, feuchtes Quecksilber bedeckt sich mit rotem Oxyd; s. ferner RAMSAY u. W. T. COOKE (*Nat.* **70**, (1904) 341). — Wird H durch eine $RaBr_2$-Lsg. und dann durch W. geführt, so wächst das Leitvermögen des letzteren infolge Zuführung von Emanation innerhalb 16^h (von $1.0.10^{-6}$ auf $3.0.10^{-6}$, U. GRASSI (*Accad. dei Lincei Rend.* [5] **14**, (1905) 28). — Durch fortgesetztes Einatmen emanationshaltiger Luft können im menschlichen Körper merkliche Mengen aufgespeichert werden; zum Teil wird die Emanation wieder abgegeben: 1) beim Atmen, 2) durch den Urin, F. ELSTER u. GEITEL (*Phys. Zeitschr.* 5, (1904) 729). Einatmen größerer Mengen Emanation wirkt giftig, E. DORN u. FR. WALLSTABE (*Phys. Zeitschr.* 5, (1904) 568). Mäuse gehen in kurzer Zeit zugrunde, in maximo innerhalb neun Stunden, BOUCHARD, CURIE u. BALTHAZARD (*Compt. rend.* **138**, (1904) 1384). Siehe ferner E. S. LONDON (*Berl. klin. Wochenschr.* **42**, (1905) 1336); F. SODDY (*British Medical J.* (1904) (Radiumemanation und Inhalationstherapie). — Auf Raupen und Mikroben wirkt Ra-Emanation ähnlich wie Ra-Strahlen, J. DANYSZ (*Compt. rend.* **136**, (1903) 461).

IV. *Sonstiges Verhalten.* — Die Emanation ist α-strahlend, RUTHERFORD u. SODDY (*Phil. Mag.* [6] 5, (1903) 445). Nach neueren Untersuchungen treten neben den α-Strahlen noch die langsamen, J. J. THOMSON'schen β-Strahlen auf, S. J. M. W. SLATER (*Phil. Mag.* [6] **10**, (1905) 460). (Siehe S. 5.)

Die Emanation ist temporär aktiv, die Verminderung erfolgt nach dem für temporär aktive Stoffe gültigen Exponentialgesetze $J = J_0 . e^{-\lambda t}$, die Abklingungsgeschwindigkeit ist von chemischen und physikalischen Versuchsbedingungen unabhängig. — Die Aktivität sinkt in vier Tagen auf die Hälfte ihres Anfangswertes (Halbierungskonstante): P. CURIE (*Compt. rend.* **135**, (1903) 857) findet 3.98 Tage; RUTHERFORD u. SODDY (*Phil. Mag.* [6] 5, (1903) 441) finden 3.71 Tage, O. SACKUR (*Ber.* **38**, (1905) 1753) findet 3.86 Tage.

Die Radiumemanation ist chemisch inert und verhält sich wie ein Gas der Argonreihe, E. RUTHERFORD; RAMSAY (*Compt. rend.* **138**, (1904) 1388). — Sie ist einatomig, die Dichte (H = 1) ungefähr 80, P. CURIE u. J. DANNE (*Compt. rend.* **136**, (1903) 1314). — E. RUTHERFORD u. BROOKS (*Phil. Mag.* [6] 4, (1902) 1) finden Werte zwischen 40 und 100; W. MAKOWER (*Phil. Mag.* **9**, (1904) 56) findet die Werte 85.5; 97; 99. — Sie ist die erste Umwandlungsform des Radiums: ein g Radium erzeugt pro Sekunde 3 Milliontel cmm Emanation, RAMSAY (*Compt. rend.* **138**, (1904) 1388). — Da ein g Radium im Gaszustand 10^5 cmm repräsentiert und ein Atom Radium ein Atom Emanation erzeugt, so wird danach der Bruchteil 3.10^{-11} pro Sek. verwandelt, d. h. die Lebensdauer des Radiums beträgt $1:3.10^{-11}$ Sek. = 1100 Jahre. — Die von einem ccm Emanation gelieferte Wärme ist mehrere Millionen Male größer als diejenige, welche durch die Explosion eines gleichen Vol. Knallgas geliefert wird. — Betreffs der von A. VOLLER (*Phys. Zeitschr.* **5**, (1904) 781; **6**, (1905) 409) über die Lebensdauer des Radiums angestellte Versuche s. A. S. EVE (*Phys. Zeitschr.* **6**, (1905) 267); E. RUTHERFORD (*ibid.* **6**, (1905) 269). —

V. *Spektrum.* — RAMSAY u. COLLIE (*Compt. rend.* **138**, (1904) 1388) ermittelten folgendes:

Wellenlängen (in Å.-E.)	Bemerkungen.
6350	Kaum sichtbar.
6307	Schwach, verschwindet sehr rasch.
5975	" " " "
5955	" " " "
5890	Schwach.
5854	"
5805	Stark, beständig.
5725	Ziemlich stark, beständig.
5595	Sehr stark, beständig.
5580	Schwach.
5430	"
5393	"
5105	Sehr stark, beständig.
4985	" " "
4966	Schwach, verschwindet nach einiger Zeit.
4690	Schwach, verschwindet sehr rasch.
4650	Schwach (diese Linien wurden bei einem
4630	einzigen Versuch notiert).

Der Fehler übersteigt vier Ångstrom-Einheiten nicht. Das Spektrum erinnert an dasjenige der Gase der Argongruppe. —

VI. *Umwandlung von Radiumemanation in Helium.* — Wird Radiumemanation längere Zeit aufbewahrt, so läßt sich nach einiger Zeit spektroskopisch Helium nachweisen, Ramsay u. Soddy (*London R. Soc. Proc.* **72**, (1903) 204); *Nat.* **68**, (1903) 246); *Phys. Zeitschr.* **4**, (1903) 651); *Compt. rend.* **138**, (1904) 1388). — Ramsay u. Soddy bewahrten Radiumbromid einige Monate im trockenen Zustande verschlossen auf und beseitigten sodann H und O, welche gleichzeitig durch die Kristallwasserzersetzung auftreten (s. S. 25), durch eine teilweise oxydierte glühende Cu-Spirale, dann wurde das übrig bleibende Gas durch eine in fl. Luft stehende kapillare U-Röhre getrieben und alsdann in eine Spektralröhre von sehr geringem Vol. eingepreßt. — Die freiwillige Heliumbildung wurde bestätigt von Curie u. Dewar (*Compt. rend.* **138**, (1904) 190) sowie von Ph. Indrikson (*Phys. Zeitschr.* **5**, (1904) 214). — F. Himstedt u. G. Meyer (*Ber. Naturf. Ges. Freiburg* **14**, (1904) 222) leiteten über das trockene Radiumpräparat stark getrockneten Wasserstoff und führten ihn durch ein mit fl. Luft gekühltes Spektralrohr, in welchem sich die Emanation verdichtete. Der H wurde durch Auspumpen nach Möglichkeit entfernt. Nach $2^1/_2$ Monaten traten in dem abgeschmolzenen Spektralrohr die ersten Spuren des Heliumspektrums auf. — F. Giesel (*Ber.* **38**, (1905) 2300) brachte 50 mg wasserfreies $RaBr_2$ in eine evakuierte Geislerröhre; nach zwei Monaten trat die charakteristische Heliumlinie $D_3 = 587{,}6$ auf, nach über einem halben Jahr erschien λ 502 und sehr schwach λ 495; 470; 446. — Zu einem analogen Resultat gelangten F. Himstedt und G. Meyer (*Ber. Naturf. Ges. Freiburg* **16**, Mai 1905) (Elektrodenloses Quarzrohr, Teslaströme). — Bereits im Jahre 1902 wurde von Rutherford u. Soddy (*Phil. Mag.* [6] **4**, 581) die Vermutung ausgesprochen, daß die „Anwesenheit von Helium in Mineralien und sein beständig gemeinschaftliches Vorkommen mit Uran und Thor mit ihrer Radioaktivität in Verbindung steht.“ —

G. Induzierte Radiumaktivität.

Radiumemanation erregt an allen Stoffen, mit denen sie in Berührung kommt, Radioaktivität: Induzierte Radioaktivität; ein Körper, der einige Zeit der Emanation ausgesetzt war, verhält sich so, als ob er mit einer unsichtbaren Schicht eines intensiv aktiven Materiales bedeckt wäre.

(S. Thoremanation S. 12.) Die induzierte Radiumaktivität wurde vor der Entdeckung der Emanation von P. u. S. Curie (*Compt. rend.* **129**, (1899) 714) entdeckt. Die Tatsache, daß die Eigenschaften der Radioaktivität auf inaktive Substanzen übertragen werden kann, hat zu zahlreichen Kontroversen geführt und den Ueberblick außerordentlich erschwert.

Die von P. u. S. Curie (1899) vor der Entdeckung der Radiumemanation aufgestellten Sätze sind im wesentlichen die folgenden: Substanzen, die sich einige Zeit in der Nachbarschaft eines radiumhaltigen Salzes befinden, werden selbst radioaktiv. — Die Aktivität einer der Wirkung des Radiums ausgesetzten Platte wächst mit der Expositionszeit und nähert sich asymptotisch einem Grenzwert. Bei sonst gleichen Bedingungen ist der Betrag der induzierten Aktivität proportional der Radiummenge und unabhängig von der Natur der induzierten Platten; Glas, Papier, Metalle aktivieren sich in gleicher Weise. — Wird die aktivierte Platte aus dem Aktivierungsraum entfernt, so verliert sie ihre Aktivität mit der Zeit, die induzierte Aktivität wird intensiver und regelmäßiger, wenn das feste Salz durch eine w. Lsg. ersetzt wird. — Die Aktivität kann auf W., Petroleum, Salzlsgg. übertragen werden. Die Erscheinungen der Aktivierung und Entaktivierung sind die gleichen wie im festen Zustand. — Die Natur und der Druck des in dem Raume befindlichen Gases haben auf die beobachteten Erscheinungen keinen Einfluß, S. Curie (*Diss.* S. 96).

Die Intensität der erregten Strahlung nimmt mit der Zeit ab. Das Gesetz der Entaktivierung in freier Luft hängt von der Zeit ab, während welcher der aktivierte Körper mit der Emanation in Berührung war, P. Curie u. J. Danne (*Compt. rend.* **136**, (1903) 364; **138**, (1904) 683, 748). Hat die Einw. mehr als 24 Stunden gedauert, so läßt sich das Gesetz der Entaktivierung durch die Differenz zweier Exponentialfunktionen wiedergeben; ist die Einw. weniger lang gewesen, so ist das Gesetz der Strahlungsänderung viel komplizierter, die Strahlungsintensität fällt z. B. für eine Aktivierungsdauer von fünf Minuten während der Entaktivierung anfänglich sehr schnell bis auf einen Minimalwert, darauf nimmt die Strahlung wieder zu, geht durch ein Maximum und beginnt von neuem abzunehmen, P. Curie u. J. Danne. — Die Natur (Menge) der induzierten Aktivität kann durch Schwankungen der Temperatur verändert werden.

Die genannten Erscheinungen lassen sich — im Sinne der Umwandlungstheorie (S. 8) — durch die Annahme deuten, daß aus der Emanation neue Umwandlungsformen gebildet werden, von denen jede eine bestimmte Lebensdauer, bestimmte chemische und physikalische Eigenschaften besitzt; die erste Umwandlung wird als Radium A bezeichnet, aus dieser bildet sich Radium B usw. S. Tabelle.

	Umwandlungsprodukte	Aggregat-Zustand	Strahlung	Halbierungskonstante
	Radium	fest	α	ca 1100 Jahre
	↓ Radiumemanation	Gas	α	4 Tage
induzierte Aktivität	↓ Radium A	fest	α	3 Minuten
	↓ Radium B	fest	Nichts	26,7 Minuten
	↓ Radium C	fest	α, β, γ	19.5 Minuten
	↓ Radium D	fest	Nichts	40 Jahre
	↓ Radium E	fest	β (und γ?)	6 Tage
	↓ Radium F	fest	α	143 Tage
	↓ Endprodukt	—	?	?

Sonstige Eigenschaften der Ra-Umwandlungsformen. — Radium A ist leichter flüchtig als Radium B, Duane (*Compt. rend.* **140**, (1905) 581, 786).

— RUTHERFORD (*Phil. Trans. Roy. Soc. of London* **204**, (A) (1904) 169) gibt für die Halbierungskonstanten von RaB, RaC 21 Minuten, resp. 28 Minuten an; L. BRONSON (*Sill. Amer. J.* **20**, Juli (1905); *Phil. Mag.* [6] **11**, (1906) 143) findet, daß die von RUTHERFORD gefundenen Zeitkonstanten nicht richtig sind, daß vielmehr das nichtstrahlende RaB die Halbierungskonstante 26 Minuten besitzt, RaC dagegen die Halbierungskonstante 19 Minuten. — F. VON LERCH (*Wien. Akad. Ber.* **15**, IIa, (1906) 197) trennt RaB und RaC elektrochemisch und bestimmt entsprechend die Halbierungskonstanten zu 26.7 resp. 19.5 Minuten; H. W. SCHMIDT (*Phys. Zeitschr.* **6**, (1905) 897) kommt gleichfalls (rechnerisch) zu dem Resultat, daß die zweite Umwandlung langsamer vor sich geht als die dritte (RaC) — RaC ist elektrochemisch edler als RaB; wird die Induktion von einem durch Emanation induzierten Platinblech in Säure gelöst, so wird durch ein in die Lsg. getauchtes Cu-Blech RaC gefällt, RaB nicht. Fügt man zu einer Induktionslsg. (HCl) Baryumnitrat und fällt das Ba mit H_2SO_4, so findet sich im Filtrat das Radium C, während das Radium B von Ba mitgerissen wird. Cu, mit KOH gefällt, reißt das RaC mit einem Teil des BaB mit, das restliche RaB findet sich im Filtrat. F. v. LERCH. —

RaD ist l. in starken Säuren, wird auf Wismut nicht niedergeschlagen, ist unter 1000° flüchtig, bildet das primäre, nicht strahlende Produkt im Radioblei, RUTHERFORD (*Phil. Mag.* [6] **10**, (1905) 290). (Siehe S. 40.)

RaE ist bei 1000° nicht flüchtig, l. in Säuren, wird auf Bi nicht niedergeschlagen, E. RUTHERFORD.

RaF ist bei 1000° flüchtig, wird auf Bi niedergeschlagen, l. in Säuren, bildet das aktive Produkt im Polonium und Radiotellur.

Elektrochemisches Verhalten von RaD, RaE, RaF. — Liegt ein Gemenge von RaD, RaC, RaF in Lsg. vor (vgl. Polonium, Radioblei S. 38), so scheidet sich bei einer Stromdichte von etwa 4.10^{-6} Ampère pro qucm blos RaF ab, bei 4.10^{-5} pro qcm: RaE + RaF, bei 4.10^{-4} pro qcm: RaD + RaE + RaF. Danach ist RaF edler als RaE und dieses edler als RaD, während Pb gleichedel oder edler zu sein scheint, ST. MEYER u. E. v. SCHWEIDLER (*Wien. Akad. Ber.* April 1906). — Betreffs der Zerfallsrichtung und des elektrochemischen Verhaltens vgl. R. LUCAS (*Phys. Zeitschr.* **7**, (1906) 340).

H. Ueber den möglichen genetischen Zusammenhang von Radium und Uran.

Das Verhältnis von Ra zu U erweist sich in radioaktiven Mineralien merklich konstant (s. Vorkommen von Ra S. 17); eine Ausnahme macht nach R. J. STRUTH (*Lond. R. Soc. Proc.* **76**, 88) nur Pyromorphit von d'Jssy-l'Evêque, welcher Uran nachweisbar nicht enthält, wohl aber Ra; nach J. DANNE (*Compt rend.* **140**, (1905) 241) ist hier der Ra-Gehalt auf den Einfluß radiumhaltiger Gewässer zurückzuführen. — Vergleicht man die Emanationsfähigkeit eines Uranminerals mit der einer Lsg. von bekanntem Gehalt an $RaBr_2$, so ergibt sich das Verhältnis Ra : U in einem radioaktiven Mineral zu $7.4.10^{-7}$, d. h. in dem Mineral kommen auf jedes g U etwa $7.4.10^{-7}$ g Ra, E. RUTHERFORD u. B. B. BOLTWOOD (*Sill. Amer. J.* [4] **20**, 55). — Die Konstanz des Verhältnisses Ra:U in einem radioaktiven Mineral würde es hiernach wahrscheinlich machen, daß das Ra aus dem U entsteht. — F. SODDY (*Phil. Mag.* [6] **9**, 768) hat Versuche über die Bildung des Ra aus U angestellt und eine solche zunächst auch nachweisen zu können geglaubt, B. B. BOLTWOOD (*Sill. Amer. J.* [4] **20**, 239); *Elektrical. Rev.* **47**, (1905) 383) konnte die Versuche SODDY's nicht bestätigen.

Soltwood ließ mehrfach umkristallisiertes Uranylnitat, in W. gelöst, mehrere Monate lang in einer zugeschmolzenen Flasche stehen; es ließ sich jedoch keine Emanation in der über der Fl. befindlichen Luft nachweisen; vgl. ferner W. C. D. Wetham (*Nat.* **70**, (1904) 5; **71**, (1905) 319; F. Soddy (*Nat.* **70**, (1904) 30; **71**, (1904) 294); G. von dem Borne (*Habilitationsschr. Breslau* (1905)). — Ueber die Hypothesen betreffend den Ursprung des Radiums vgl. ferner H. N. Mc. Coy (*Ber.* **37**, (1904) 2641); J. Joly (*Nat.* **70**, (1904) 80); W. Ramsay (*Nat.* **70**, (1904) 80).

Abschnitt V. **Polonium.**

A. Geschichtliches.

1898 gelang es P. u. S. Curie (*Compt. rend.* **127**, 175) aus dem in saurer Lsg. durch H_2S fällbaren Teile der Pechblende eine stark aktive Substanz abzuscheiden, die sich in ihren chemischen Eigenschaften wie Wismut verhielt. Sie vermuteten daher, daß das radioaktive Wismut aus gewöhnlichem Wismut und einem dem Wismut chemisch nahe stehenden Grundstoffe bestände, für welchen sie den Namen Polonium in Vorschlag brachten. —

B. Abscheidung.

Nach S. Curie (*Dissert.* 25) werden mittels H_2S aus den stark sauren Chloridlsgg. (s. Radiumdarstellung S. 18) die Sulfide abgeschieden. Letztere werden zur Reinigung mit Ammoniumsulfid gewaschen, sodann mit ammoniumnitrathaltigem W., schließlich mit HNO_3 behandelt. Die Lsg. wird auf ein kleines Vol. eingedampft und entweder durch NH_3 oder durch viel W. niedergeschlagen. Der aus Oxyden oder Subnitraten bestehende Niederschlag wird fraktioniert: Man löst den Niederschlag in HNO_3 und fügt der Lsg. W. zu bis zur Bildung einer genügenden Menge von Niederschlag (in manchen Fällen bildet sich dieser erst nach einiger Zeit); der Niederschlag wird von der überstehenden Fl. getrennt und von neuem in HNO_3 gelöst, beide so erhaltenen Flüssigkeitsmengen unterwirft man von neuem einer Fällung usw. Man vereinigt die verschiedenen Portionen nach Maßgabe ihrer Aktivität, in dem man die Konzz. so weit als möglich zu treiben sucht; man erhält so eine kleine Quantität von Substanz, deren Aktivität außerordentlich groß ist, die aber im Spektroskop nur die Wismutlinien gibt. — Als zweites Fraktionierungsverfahren kommt Sublimation der Sulfide im Vakuum in Betracht: das aktive Sulfid ist flüchtiger als das des Bi. —

F. Giesel (*Ber.* **33**, (1900) 1667) verwendet Uranrückstände: Das aus dem HCl-Extrakt sich abscheidende Bleichlorid wird mehrere Male in heißem W. gelöst und wieder zum kristallisieren gebracht unter jedesmaliger Entfernung der Mutterlauge. Zuletzt wird soviel W. angewendet, daß auch beim Abkühlen keine Kristallisation eintritt; es setzt sich eine minimale Trübung ab, welche gesammelt wird. Dieser sehr aktive, geringfügige Niederschlag enthält neben Bleisulfat Cu, As, Fe und Bi. Wird derselbe mit überschüssiger HCl behandelt, die Lsg. mit H_2S gefällt, der H_2S-Niederschlag mit konz. HCl extrahiert, so geht wesentlich nur das gesamte Wismut in Lsg. Wird das Pb durch H_2SO_4 vollständig entfernt, so fällt NH_3 fast reines Wismuthydroxyd als Endprodukt. — Reinigung durch Ueberführen in Oxychlorid steigert die Aktivität nicht. — 500 kg Uranrückstände gaben ca. 0.5 g aktives Präparat. —

C. Spezifische Eigenschaften.

Nach S. Curie (*Dissert.* 27) zeigt Polonium chemisch Eigenschaften, die sich weder an reinem Bi, noch an durch Radium induziertem Wismut

(siehe unten) beobachten lassen: 1. Polonium bildet äußerst leicht unll. Verbb., speziell Subnitrate; 2. die Farbe der mittels W.-Zusatz zu poloniumhaltigem Wismutnitrat erhaltenen Niederschläge ist meist von einem mehr oder weniger lebhaftem Gelb, das bis zum tiefen Rot geht. — Da sich neuerdings Polonium und Radiotellur als identisch erwiesen haben (s. S. 36), so siehe betreffs des chemischen Verhaltens die Angaben von W. MARCKWALD (VI. D auf S. 37).

Im Spektrum lassen sich keine neuen Linien beobachten. DEMARCAY, RUNGE, EXNER. — W. CROOKES (*London R. Soc. Proc.* **66**, (1900) 409) konstatiert eine neue Linie im Ultraviolett; G. BERNDT (*Phys. Zeitschr.* **2**, (1900) 180) findet (zwischen λ 4596.3 bis λ 2327.3) 15 neue Linien; eine Bestätigung dieser Angaben liegt nicht vor. —

D. Strahlung.

Das CURIE'sche Polonium sendet nur α-Strahlen aus. Neben diesen treten noch die neuerdings von J. J. THOMSON (*Cambr. Proc.* **13**, (1905) 49) entdeckten langsamen Kathodenstrahlen auf. — (Siehe auch Strahlung der radioaktiven Körper S. 3). Die Poloniumstrahlen ionisieren sehr stark die Luft und lassen sich am Elektroskop leicht wahrnehmen; dünne Metallschichten, Papier, Luft absorbieren die Strahlen sehr leicht; der von einem Al.-Blatt von 0.01 mm Dicke durchgelassene Bruchteil ist etwa 0.22; in Luft vermag sich die Strahlung vier bis sechs cm von der Strahlungsquelle auszubreiten. S. CURIE (*Dissert.* 63), E. RUTHERFORD (*Phil. Mag.* [6] **4**, (1902) 1). — Auf einem Sidotblendenschirm wird Scintillierung hervorgerufen. Die Ausbreitung der Strahlung ist eine geradlinige, H. BECQUEREL (*Compt. rend.* **130**, (1900) 979, 1154). —

Das nach F. GIESEL dargestellte Polonium sendet im frisch bereiteten Zustande außer der α-Strahlung noch β-Strahlung aus. Letztere ist magnetisch leicht ablenkbar und weniger durchdringend als die β-Strahlung des Radiums. — Die β-Strahlung verschwindet nach kurzer Zeit; (die α-Aktivität nimmt gleichfalls ab, jedoch sehr viel langsamer, s. unten). —

Polonium verliert allmählich seine Wirksamkeit: die Aktivität J sinkt nach der für temporäraktive Körper gültigen Exponentialformel $J = J_0 . e^{-\lambda t}$ in 140 Tagen auf die Hälfte ihres Wertes, S. CURIE (*Compt. rend.* **142**, (1906) 273); *Phys. Zeitschr.* **7**, (1906) 146). —

Ueber die Identität von Radiotellur, Polonium und RaF s. S. 36.

E. Polonium und induzierte Radiumaktivität.

Wismut sowie Platinmetalle erhalten durch vorübergehende Berührung mit Radium Eigenschaften, die denen des Poloniums gleichen, F. GIESEL (**35**, (1902) 3610; **36**, (1903) 2370). — Legt man in eine angesäuerte $RaBr_2$-Lsg. ein Bi-Fragment, so zeigt dasselbe nach ein bis zwei Tagen Verweilens in derselben auch nach sorgfältiger Entfernung des Radiumsalzes intensive α-Strahlung, keine β-Strahlung; Pt-Metalle zeigen geringere Wirkung. —

Abschnitt VI. **Radiotellur.**

A. Geschichtliches.

1902 fand W. MARCKWALD (*Ber.* **35**, (1902) 2285, 4239), daß radioaktives Wismut der Pechblende einen stark aktiven und dem Tellur chemisch nahestehenden Stoff enthielt, den er vorläufig als Radiotellur bezeichnete.

B. Darstellung.

Wird in die chlorwasserstoffsaure Lsg. des radioaktiven Wismutchlorides der Pechblende (Poloniumlsg.) metallisches Bi. oder Sb. getaucht,

so überzieht sich das Metall mit einem stark aktiven schwarzen Anflug (Radiotellur), während die Lsg. fast inaktiv wird, W. MARCKWALD (*Ber.* **35**, (1902) 2287). —

Reinigungsverfahren. — Der schwarze Anflug besteht fast vollkommen aus Tellur, welches dem Bi der Pechblende zu etwa 0.1 pro Mille beigemengt ist, W. MARCKWALD (*Ber.* **36**, (1903) 2662). 6 kg Wismutoxychlorid, entsprechend 2000 kg Pechblende, geben 1.5 g von diesem Radiotellur. — Zur Abtrennung des Te wird das Metall in das Chlorid verwandelt und in nicht zu stark chlorwasserstoffsaurer Lsg. das Tellur durch Hydrazinchlorhydrat ausgefällt; das durch nochmaliges Fällen gewonnene Te ist fast vollkommen inaktiv. — Das Filtrat enthält den aktiven Bestandteil, verunreinigt durch etwas Bi, Sn und Se, Te. Die eingeengte Lsg. wird mit einem Tropfen Stannochlorid versetzt und auf dem Wasserbade digeriert. Der abgeschiedene Niederschlag wird zur weiteren Reinigung in verd. HNO_3 gelöst, die Lsg. nach dem Filtrieren abgedampft, der Rückstand zur Vertreibung der HNO_3 wiederholt mit HCl abgedampft, dann mit verd. HCl aufgenommen und in die Lsg. Schwefeldioxyd eingeleitet. Der entstehende Niederschlag besteht aus Se, Te und Radiotellur. —

Zur *Abscheidung des Radiotellurs* wird die Fällung in verd. HNO_3 gelöst, die Lsg. zur Trocknis verdampft und der Rückstand mit NH_3 erwärmt. Der übrig bleibende Rückstand stellt die Ausbeute an Radiotellur dar: 3 mg Radiotellur aus 15 Tonnen Pechblende, W. MARCKWALD (*Ber.* **38**, (1905) 591). —

C. Eigenschaften.

Radiotellur sendet α-Strahlen aus und zeigt in hervorragendem Maße die Wirkungen dieser Strahlen, W. MARCKWALD (*Ber.* **35**, (1902) 2287; *„Ueber Becquerelstrahlen“* S. 16, *Berlin* (1904)); F. GIESEL (*Ber.* **36**, (1903) 729). — Durch Radiotellurplatten, — das sind Metallplatten, auf denen elektrolytisch Radiotellur, welches einige Hundertel mg wirksamer Substanz enthält, niedergeschlagen ist — wird die Luft in höherem Grade leitend gemacht als durch die 1000fache Menge eines in eine Büchse eingeschlossenen Radiumsalzes; ein durch eine Influenzmaschine in Gang gesetztes elektrisches Glockenspiel hört auf zu läuten, wenn man ihm die Radiotellurplatte nähert. — Eine auf hohe Spannung geladene Leidenerflasche, aus der sich mehrere cm lange Funken ziehen lassen, wird bei geeigneter Annäherung der Strahlenquelle in wenigen Sekunden durch die Luft hindurch funkenlos entladen. — Wird die Radiotellurplatte in Papier gewickelt, so wird fast jede Ionisierung aufgehoben. — Die Strahlen wirken auf die photographische Platte. — Baryumplatincyanür wird zu kräftiger Phosphoreszenz angeregt; die lebhafte Luminiszenz, welche Diamanten zeigen, kann zur Unterscheidung derselben von Imitationen dienen, W. MARCKWALD. — Die Radiotellurstrahlen sind den α-Strahlen des Radiums vollkommen analog; der Ionisationsbereich der α-Partikel beträgt in Luft etwa 4.1 cm; B. KUČERA u. B. MAŠEK (*Phys. Zeitschr.* **7**, (1906) 337). —

Ueber einer Radiotellurplatte befindliche Luft wird unter der Einw. der Strahlen zur Fluoreszenz angeregt, W. MARCKWALD u. K. HERMANN (*Ber. Phys. Ges.* **7**, (1905) 227); B. WALTER (*Ann. Phys.* [4] **17**, (1905) 367); R. POHL (*Ann. Phys.* [4] **17**, (1905) 375); WALTHER u. POHL (*Ann. Phys.* [4] **18**, (1905) 406). — Es ist wahrscheinlich, daß das emittierte Licht das Bandenspektrum des Stickstoffs ist.

D. Chemisches Verhalten.

Nach W. MARCKWALD (*Ber.* **35**, (1902) 2285, 4239; **36**, (1903) 2262; **38**, (1905) 591) zeigt Radiotellur einige charakteristische chemische Rkk. und ist danach als das in der Schwefelreihe des periodischen Systems noch fehlende Elemente mit etwas höherem Atomgewicht als Bi aufzufassen.

Das Chlorid wird in chlorwasserstoffsaurer Lsg. — im Gegensatz zu Tellur — durch Hydrazinchlorhydrat nicht gefällt. — Durch Schwefeldioxyd wird das Chlorid des Radiotellurs reduziert, bei Ggw. von Se, Te und Radiotellur gelangt hierbei letzteres am schwersten zur Abscheidung. — Radiotellur besitzt nicht die Eigenschaft eines Säureanhydrides, sein Oxyd ist in NH_3-Lsg. ganz unl., W. Marckwald. —

E. Das Abklingen der Aktivität des Radiotellurs.

Diese (J) klingt nach dem für temporäraktive Stoffe gültigen Exponentialgesetz $J = J_0 . e^{-\lambda t}$ mit der Zeit (t) ab; Halbierungskonstante ($\ln 2 : \lambda$): 139.8 Tage, W. Marckwald, H. Greinacher u. K. Hermann (*Jahrb. f. Radioaktivität* **2**, Heft 2, (1905); *Ber.* **38**, (1905) 593). Nach St. Meyer u. E. v. Schweidler (*Wien. Akad. Ber.* **114**, (IIa), (1905 391): 135,5 Tage. —

F. Ueber das Verhältnis zwischen Radiotellur, Polonium und Radium F.

Die Halbierungskonstante von Polonium beträgt nach S. Curie 140 Tage, diejenige von Radiotellur 139,6 Tage (W. Marckwald), diejenige von Radium F nach Rutherford 143 Tage. Danach sind Radiotellur, Polonium und Radium F als identisch anzusehen. — Das Giesel'sche Polonium enthält vermutlich außer RaD noch RaE. vgl. dieses.

Die älteren Angaben über die Halbierungskonstanten zeigten große Differenzen; so gab E. Rutherford (*Phil. Mag.* **8**, (1904) 636; *Philos. trans.* **204**, (1904) 202) zuerst als Halbierungskonstante des RaF (damals als RaE bezeichnet) 12 Monate an, während sich aus den S. Curie'schen (*Dissert.* 110) Angaben als Halbierungskonstante für Polonium in einem Falle etwa 11 Monate, in einem anderen ca. 115 Tage berechnet. Aus diesem Grunde erblickte W. Marckwald (*Ber.* **36**, (1903) 2664; **38**, (1905) 594; *Jahrb. f. Radioaktivität* **2**, (1905) 2) in Polonium keinen einheitlichen Körper und sah dieses — im Gegensatz zu S. Curie (*Dissert.* S. 28) u. Debierne (*Compt. rend.* **139**, (1904) 281); *Jahrb. f. Radioaktivität* 2, (1905) 220) — als nicht identisch mit Radiotellur an. In ihrer letzten Arbeit findet jedoch S. Curie (*Compt. rend.* **142**, (1906) 273) für Polonium die gleiche Halbierungskonstante wie für Radiotellur, so daß nunmehr der Name Radiotellur auf das früher entdeckte Polonium zu übertragen ist, W. Marckwald (*Phys. Zeitschr.* **7**, 369 (1906). —

Abschnitt VII. Radioaktives Blei.

A. Geschichtliches.

K. Hofmann u. E. Strauss (*Ber.* **33**, (1900) 3062) fanden, daß die aus Uranpechblende, Uranglimmer, Bröggerit, Cleveït, Samarskit, Alvit, Euxenit abgeschiedenen Bleipräparate auch nach sorgfältig wiederholter Reinigung durch Schwefelwasserstoff- und Schwefelsäurefällung deutliche Aktivität zeigen: sie nahmen aus diesem Grunde an, daß diese Radiobleipräparate einen primär aktiven Bestandteil enthalten (*Ber.* **36**, (1903) 1043). —

B. Konzentrierung der aktiven Komponente.

Die Angaben über Darstellung sowie Eigenschaften haben mannigfaltige Abänderungen erfahren; die nachfolgenden Angaben schließen sich im wesentlichen an die neueren Angaben von K. Hofmann (*Die radioaktiven Stoffe, Leipzig* (1904) S. 37—40) an. —

1. Die Chlorid- oder Nitratlsg. wird mit $^1/_{50}$ der äquivalenten Menge schwefliger- oder Schwefelsäure versetzt und unter zeitweisem Umrühren längere Zeit stehen gelassen. Der nach 14 Tagen abgetrennte und ausgewaschene Niederschlag erreicht nach dem Trocknen eine definitive α-Aktivität von 500 bis 600 Uraneinheiten, während das Ausgangsmaterial nur 1.5 bis zweimal so kräftig wirkt als Uranouranioxyd; die β-Aktivität des Niederschlags übertrifft die des Ausgangsmateriales annähernd um das 15fache. —

2. Teilweise Kristallisation des Nitrates oder Chlorides. —

3. Freiwillige Zersetzung des Doppelsalzes mit Natriumthiosulfat, K. Hofmann u. R. Wölfl (*Ber.* **35**, (1902) 1453). —

4. Elektrolyse des Nitrates in w. verdünnt salpetersaurer Lsg. —

Die Anhäufung erfolgt jedesmal in den ersten Abscheidungen, der Effekt schwankt nach den spezielleren Versuchsbedingungen. —

5. *Kombiniertes Verfahren.* — Unter sorgfältigem Ausschluß von H_2SO_4 wird das Chlorid mit gleichen Gewichtsmengen rauchender reiner HCl 10 Stunden bei 35° digeriert, die Lsg. auf $^1/_{20}$ ihres Volums eingedampft und sodann mit heißem W. auf ein Viertel ihrer anfänglichen Menge ergänzt. Das nach dem Erkalten gewonnene Filtrat wird bis auf $^1/_2$ % freie HCl mit W. verdünnt, mit H_2S gefällt, das Sulfid wird mit stark verd. HCl und sodann mit Ammoniumsulfid ausgewaschen. — Dieses Verfahren liefert stets gute Resultate.

C. Verhalten der Radiobleipräparate.

Die nach obigen Angaben gewonnenen Präparate übertreffen auch nach der quantitiven Abtrennung des Bi. Uranouranioxyd um das 800 bis 1000fache hinsichtlich der Wirksamkeit am Elektroskop (α-Aktivität) und behalten diese, wie auch die durch schwarzes Papier oder Al-Folie auf die photographische Platte nachweisbare β-Aktivität jahrelang bei. — Durch Wiederholung des oben mitgeteilten Konzentrierungsverfahrens kann die α-Aktivität bis auf 4000 Uraneinheiten bleibend gesteigert werden. — Das aus dem Sulfid durch Abdampfen mit H_2SO_4 und HNO_3 und schwaches Glühen hergestellte Sulfat leuchtet im Dunkeln mit sichtbarem Licht und wirkt auch durch starkes Glas auf die photographische Platte; die Strahlen des Chlorides, Sulfides oder Oxydes vermögen nur dünnes Glas, aber starkes Al-Blech, Kautschuk, Ebonit, lichtdichtes Papier etc. zu durchdringen, Hofmann u. Strauss. — Die relativ kräftige Wirkung des Sulfates auf die photographische Platte durch Glas hindurch rührt von dem durch Becquerelstrahlen konstant erzeugten Phosphoreszenzlicht dieser Substanz her, das Chlorid, Sulfid besitzen kein oder nur geringes Phosphoreszenzvermögen (latente Aktivität nach Hofmann u. Strauss), F. Giesel (*Ber.* **34**, (1901) 3772; **35**, (1902) 104). Ueber die Beeinflussung der β-Strahlung von schwach aktivem Bleisulfat durch intensive Kathodenstrahlen vgl. K. Hofmann, A. Korn u. E. Strauss (*Ber.* **34**, (1901) 407; 35, (1902) 1455; *Compt. rend.* **136**, (1903) 1312); F. Giesel (*Ber.* **34**, (1901) 3774). —

Das weiße Sulfat nimmt beim Erhitzen auf 400° eine rote Farbe an, das Sulfid fällt aus verd. chlorwasserstoffsaurer Lsg. durch H_2S als graubrauner Niederschlag, das Chlorid färbt sich rosa, das Hydroxyd gelb. —

Durch Aequivalentsbestimmungen aufgefundene quantitative Unterschiede (*Ber.* **34**, (1901) 908, 3055) können noch nicht mit Sicherheit als Charakteristika für den die Aktivität verursachenden Bestandteil angesehen werden; vgl. hierzu F. Giesel (*Ber.* **35**, (1902) 105). — Die Präparate enthalten noch in wechselnden Mengen einen stark färbenden Stoff, der dem Ruthenium in manchen Eigenschaften ähnelt. —

D. Entziehung der Aktivität.

Das aktive Blei vermag Aktivität an andere Stoffe abzugeben, ohne dadurch selbst dauernd geschwächt zu werden. (Betreffs Deutung der nachfolgenden Versuche s. den Schlußabsatz dieses Kapitels.) 1 g des Chlorides wird mit 20 g Wismutnitrat gemischt und mit HCl abgedampft; nach ungefähr vierzehn Tagen trennt man durch Ausziehen mit heißem W. und scheidet das Pb

aus dem Filtrat durch H_2S als Sulfid ab. Gleich nach dem Trocknen ist dieses kaum α-aktiv und nicht nachweisbar β-aktiv; nach drei Tagen wird die β-Aktivität deutlich (nach der Wirkung auf die photographische Platte!) und erreicht in drei bis vier Wochen die Stärke des Ausgangsmaterials. — Mischt man aktives Bleinitrat mit $^1/_{30}$ seines Gewichts Wismutnitrat, dampft mit HNO_3 zur Wasserbadtrocknis ein und trennt nach einigen Wochen das Pb durch Ausziehen mit kalter Ammoniumnitratlsg. (1 : 500) vom basischen Wismutnitrat, so ist letzteres nach dem Trocknen sehr stark α- und β-aktiv und kann noch weiter konzentriert werden. Dieses aktivierte Bi verliert im Laufe einiger Wochen seine β-Aktivität, bleibt aber am Elektroskop (α-Aktivität) noch monatelang wirksam. — Werden Ag, Pb, Jr, Pd, Rh in metallischer Form oder als Salze radioaktiven Pb.-Lsgg. beigemischt, so werden diese Edelmetalle sehr stark aktiviert, K. A. Hofmann u. R. Wölfl (*Ber.* **36**, (1903) 1042); Hofmann, Gonder u. Wölfl (*Ann. Phys.* [4] **15**, (1904) 615). —

E. Beziehung zwischen dem radioaktiven Blei und den Umwandlungsformen des Radiums: RaD, RaE, RaF.

Die induzierte Aktivität steigt nach Obigem mit der Zeit; die Bestimmung des Abklingungsverlaufes führt zu dem Schluß (E. Rutherford), daß im Radioblei ein nicht strahlender, aber sich umwandelnder Stoff vorhanden ist, aus diesem entwickelt sich eine β-strahlende Substanz, aus dieser wiederum geht ein α-strahlender Stoff hervor. Die Bestimmung der jeweiligen Abklingungskonstanten dieser Substanzen liefert das Resultat, daß die drei Bestandteile mit Radium D, Radium E und Radium F (Polonium, Radiotellur) identisch sind, E. Rutherford (*Nat.* **71**, (1905) 341); St. Meyer u. E. von Schweidler (*Wien. Akad. Ber.* **114**, (IIa), (1905) 290). — Danach (E. Rutherford (*Phil. Mag.* [6] **10**, (1905) 290) enthält altes Radioblei folgende Stoffe: 1) RaD, primäres, nicht strahlendes Produkt; 2) RaE, sendet β-Strahlen aus; 3) RaF, sendet α-Strahlen aus. (Aktives Produkt im Polonium und Radiotellur.) —

Abschnitt VIII. **Aktinium und Emanium.**

Geschichtliches.

Bald nach der Entdeckung von Radium und Polonium fand Debierne (*Compt. rend.* **129**, (1899) 593; **130**, (1900) 906), daß sich aus den Rückständen von Uranpecherz ein stark aktiver Körper abscheiden ließ, der ein von den bekannten Radioelementen abweichendes Verhalten zeigte und den er als Aktinium bezeichnete. Ferner fand F. Giesel (*Ber.* **35**, (1902) 3608) in den aus Radiummutterlaugen abgeschiedenen Edelerden einen stark aktiven Begleiter des Lanthans, den er wegen seines großen Emanationsvermögens zuerst Emanationskörper, später (*Ber.* **37**, (1904) 1699) Emanium nannte. —

Emanium besitzt in seinem Verhalten große Verwandtschaft mit dem Debierne'schen Aktinium (s. Aktinium-Emanium S. 42). —

I. Aktinium.

Debierne (*Compt. rend.* **129**, (1899) 593; **130**, (1900) 906; **131**, (1900) 333; **136**, (1903) 446, 671; **138**, (1904) 411; **139**, (1904) 14, 538; **141**, (1905) 239; *Phys. Zeitschr.* **5**, (1904) 732, **7**, (1906) 14). —

A. Darstellung und Eigenschaften.

Aktinium wird zusammen mit den seltenen Erden durch Oxalsäure ausgefällt; es scheint hauptsächlich dem Thorium verwandt zu sein, dem

es auch in seinen Rkk. folgt. DEBIERNE wandte daher zur Reinigung die folgenden, jedoch unvollständigen Methoden an:

Die kochende, mit HCl schwach angesäuerte Lsg. wird durch Natriumthiosulfat im Ueberschuß gefällt, der aktive Bestandteil befindet sich im Niederschlag. —

Fällung mit Wasserstoffsuperoxyd, Fällung aktiv. —

Wird aus einer Aktiniumlsg. ein unl. Sulfat, etwa $BaSO_4$, ausgefällt, so wird der aktive Bestandteil gleichfalls mit niedergerissen, DEBIERNE (*Compt. rend.* **131**, (1900) 333). — Das abgetrennte Ba bleibt auch nach verschiedenen chemischen Umwandlungen aktiv; das w.-freie Chlorid leuchtet im Dunkeln und zeigte eine analoge Becquerelstrahlung wie das radiumhaltige Ba, gab aber nur das gewöhnliche Ba-Spektrum. —

Nach K. A. HOFMANN u. F. ZERBAN (*Ber.* **36**, (1903) 3093) werden auf folgendem Wege befriedigende Resultate erhalten (K. HOFMANN: *Die radioaktiven Stoffe* S. 32, Leipzig (1904)): Ausgangsmaterial sind Sodaabfälle der Uranmutterlaugen. Der zur Schwefelammoniumgruppe gehörige Teil wird als Chlorid mit überschüssigem Natriumthiosulfat versetzt, der Niederschlag mit heißer verd. H_2SO_4 ausgezogen, der Rückstand verglüht und mit Kaliumkarbonat verschmolzen. Der in W. und in HCl unl. Teil wird mit H_2SO_4 abgeraucht, in Eisw. gelöst und das fast vollständig neutralisierte Filtrat mit Oxalsäure gefällt. Die aus dem Oxalat durch Glühen gewonnene Erde ist gelblich weiß und zeigt die Rkk. der Thorerde. —

Löslichkeit. — Die nach HOFMANN u. ZERBAN erhaltene Aktiniumerde löst sich beim Behandeln des Oxalates mit Ammoniumoxalat gleich dem Thoriumoxalat auf, kann jedoch aus dem Filtrat weder durch NH_3 noch durch Säure gefällt werden. Im Vergleich mit Thoriumoxalat ist die Löslichkeit des trocknen Sulfats in Eisw. sehr gering, die Auflsg. des geglühten Oxydes in konz. H_2SO_4 erfolgt auffallend rasch. —

Aequivalentgewicht. — K. A. HOFMANN u. ZERBAN (*Ber.* **36**, (1903) 3096) bestimmten an einem durch Fällung mit NH_3, Oxalsäure und schließlich mit H_2O_2 gereinigten Präparat das Aequivalentgewicht zu 63.32 für $O = 16$ (reines Thorium 58.1!). —

Die Wirksamkeit des Oxydes nach DEBIERNE wird als 5000 fach stärker als die des Urans angegeben; die α-Strahlung des reinsten von HOFMANN-ZERBAN erhaltenen Präparates ist ca. 1500 mal so stark als die des Urans, die durch ein $^1/_2$ mm starkes Al-Blech dringende β-Wirkung ca. 10 mal so stark als die des Urans. — Die spektralanalytische Untersuchung hat bisher keinen Anhalt für das Vorhandensein eines von Thorium verschiedenen Elementes ergeben.

Die Darstellung von Aktinium hat in späteren Arbeiten DEBIERNE's Abänderungen erfahren; DEBIERNE konstatierte, daß das von ihm abgeschiedene Thorium zwar sehr aktiv, daß es jedoch nur einen sehr kleinen Bruchteil der in den seltenen Erden enthaltenen Gesamtmenge Aktinium enthält. DEBIERNE benutzt daher neuerdings Cererden, in denen sich nach DEBIERNE Aktinium konzentriert (vgl. hierzu Darstellung von Emanium nach GIESEL S. 40 und Aktinium-Emanium).

B. Aktiniumemanation und induzierte Aktivität.

Aktinium entwickelt eine sehr starke und sehr rasch abklingende Emanation, DEBIERNE (*Compt. rend.* **136**, (1903) 446). — Die Eigenschaften und Wirkungen der Aktiniumemanation stimmen mit denen der Emaniumemanation überein (vgl. S. 44).

Die Aktiniumemanation erregt — in nächster Nähe des aktiven Präparates — induzierte Aktivität, DEBIERNE; die Intensität der induzierten Aktivität läßt sich an einer Kathode wie bei Radium und Thorium ziemlich stark konzentrieren, bei negativer Ladung von 300 Volt auf das sechsfache des Betrages ohne Ladung, ST. MEYER u. E. v. SCHWEIDLER (*Wien. Akad. Ber.* **114**, (II a) (1905) 1158). — Die Aktivitäten der Emanation und der induzierten Aktivität verschwinden mit der Zeit (s. S. 8); die Aktivität der Emanation sinkt in 3.9 Sekunden auf den halben Betrag ihres Wertes, DEBIERNE; O. HAHN u. O. SACKUR (*Ber.* **38**, (1905) 1943). — Die Intensität der induzierten Aktivität sinkt auf den halben Wert: in etwa 40 Minuten, (DEBIERNE (*Compt. rend.* **136**, (1903) 671; **138**, (1904) 411); — 36.5 Minuten, O. HAHN u. O. SACKUR (*Ber.* **38**, (1905) 1946; — 36 Minuten ST. MEYER u. E. v. SCHWEIDLER (*Wien. Akad. Ber.* **114** (II a) (1905) 1158).

C. Mögliche Umwandlung von Aktiniumemanation in Helium.

Aktiniumsalze entwickeln in w. Lsg. H, O und He, DEBIERNE (*Compt. rend.* **141**, (1905) 383).

D. Aktinium A und Aktinium B.

Das Abklingen der induzierten Aktivität zeigt im Anfangsstadium nicht den normalen Verlauf (s. S. 8), danach muß eine zweifache Umsetzung angenommen werden, es entsteht zunächst eine inaktive Substanz Aktinium A (Ac A) mit der Halbierungskonstanten 36 Minuten und daraus eine strahlende, Aktinium B (Ac B) mit der Halbierungskonstanten 1.5 Minuten. — Wird ein durch Emanation induziertes Pt-Blech mit Säure behandelt und letztere zwischen Pt-Elektroden elektrolysiert, so wird die Kathode aktiv und zeigt die Halbierungskonstante 1.5 Minuten (Ac B), H. BROOKS (*Phil. Mag.* **8**, (1905) 373); E. RUTHERFORD (*Phil. trans. London* **204**, (1904) 188). Betreffs Zerfallsrichtung und elektrochemische Spannungsreihe siehe R. LUCAS (*Phys. Zeitschr.* **7**, (1906) 342). — Werden die induzierten Aktivitäten Ac A, Ac B bis zur Rotglut erhitzt, so verdampft Ac A. — Die induzierte Aktivität hat einen geringen Bestandteil (etwa 1 ½ %) durchdringender Strahlung. — Es ist wahrscheinlich, daß außer Ac A und Ac B noch eine Restaktivität vorhanden ist, ST. MEYER u. E. v. SCHWEIDLER.

2. Emanium.

F. GIESEL (*Ber.* **33**, (1900) 1665, 3570; **34**, (1901) 3776; **35**, (1902) 3608; **36**, (1903) 342; **37**, (1904) 1696, 3964; **38**, (1905) 775).

A. Darstellung.

Die Gewinnung des Rohmateriales aus Uranpechblende fällt mit der Abscheidung der Edelerden zusammen und wird, nach Abscheidung der Schwermetalle, am besten durch Kaliumsulfat bewirkt. — Als Ausgangsmaterial verwendet F. GIESEL die von Radiumbromid und der Hauptmenge des Baryumbromids befreite Mutterlauge, welche den Emanationskörper bereits angereichert enthält; Baryumsulfat besitzt in hervorragendem Maße die Eigenschaft, beim Mitreißen der Edelerden das Emanium zu bevorzugen. Daher sind die aus Radium-Baryumbromidlaugen erhältlichen Edelerden entsprechend weit aktiver, als die aus Pechblende gewinnbare Gesamtmenge, wenn sie ein- bis zweimal die Sulfatfällung passiert haben.

Zur Anreicherung des Emaniums hat sich nach F. GIESEL (*Ber.* **38**, (1905) 776) nächstdem am besten fraktionierte Fällung mit Magnesia bewährt: das Emanium ist wie Lanthan am schwersten fällbar. — Ebenso sind alle anderen Methoden, welche Abtrennung des Lanthans bewirken, brauchbar; die Lanthantrennungen sind stets am stärksten, die Didymtrennungen am schwächsten aktiv, Cer nimmt leichter Emanium mit, jedoch sind auch die an Lanthan reicheren Trennungen die aktiveren, die an Cer reicheren die schwächeren.

Bei der Abscheidung des Emanationskörpers kommt das Emanationsvermögen nicht allen Verbb. gleichmäßig zu. Nach F. GIESEL (*Ber.* **37**, (1904) 1697) sind hierbei alle Substanzen, welche Emanationsfähigkeit besitzen, durch Emanium induziert, sie besitzen, im Gegensatz zu den Edelerden sofort nach Abscheidung das Maximum der Aktivität und Emanation und klingen mit der Zeit ab. Vgl. auch Aktinium-Emanium S. 42).

B. Eigenschaften.

Ein stark aktives Emaniumpräparat besteht wesentlich aus Lanthan (GIESEL) neben wenig Cer und Didym. Th, Ba, Ra lassen sich im Funkenspektrum nicht nachweisen, RUNGE u. PRECHT (*Ber.* **37**, (1904) 1696). — Das entwässerte Chlorid oder Bromid, weniger das Sulfat des Emanationskörpers zeigen ein aus drei Linien bestehendes diskontinuierliches Phosphoreszenzspektrum; die Hauptlinie fällt zusammen mit λ 4885.4, die beiden schwächeren mit λ 4137 und 4743, J. HARTMANN (*Phys. Zeitschr.* **5**, (1904) 18, 570); **6**, (1905) 401).

Das Spektrum kommt nicht, wie vermutet, F. GIESEL (*Ber.* **37**, (1904) 1696), dem Emanium, vielmehr dem Didym zu; werden geringe Mengen Didym in Lanthanchlorid gelöst, so entsteht ein dem Emanium sehr ähnliches Fluoreszenzspektrum, F. GIESEL (*Ber.* **38**, (1905) 776).

Emanium gibt 1) in sehr hohem Maße rasch abklingende Emanation ab (kurzes Glühen des emanierenden Präparates zerstört die Emanationsfähigkeit nicht, — 2) sendet es Strahlen aus, von denen ein Teil durch den Magneten ablenkbar ist (β-Strahlung). Das Strahlungsvermögen ist konstant und nimmt im Laufe eines halben Jahres anscheinend eher zu als ab, F. GIESEL (*Ber.* **36**, 344). — Die Emanation läßt sich bei niederer Temperatur als wie die Thor- und Radiumemanation kondensieren, E. GOLDSTEIN (*Ber. Phys. Ges.* **5**, (1903) 392).

Chemische und physikalische Wirkungen. — Glasgefäße, in denen die aktive Substanz aufbewahrt wird, phosphoreszieren, scintillieren und lassen beim Oeffnen Ozongeruch erkennen; nach einigen Monaten tritt Blaufärbung des Glases ein. — Papier, in möglichst kleinem Raum mit der Substanz eingeschlossen, zeigt sehr bald das Verhalten der Substanz selbst; mit der Zeit wird es braun und zerfällt. Feuchtes Papier wird stärker aktiv als trockenes, Imprägnieren mit NH_3 oder HCl läßt keinen Unterschied gegenüber W. erkennen. —

Die Emanation kann durch einen Luftstrom mit fortgeführt werden und besitzt positive Ladung. Im elektrischen Felde geht die Emanation in eine Strahlung über und erfährt eine Beschleunigung in der Richtung von der positiven zur negativen Elektrode; im Magnetfeld kann keine Beeinflussung konstatiert werden. — Ein Elektroskop wird durch emanationshaltige Luft momentan entladen. — Wird ein in Papier gehülltes Präparat auf die Rückseite eines Baryumplatincyanürschirmes gehalten, so leuchtet die betreffende Stelle auf kurze Zeit nach, beim Auflegen auf die lackierte Schichtseite findet kein Nachleuchten statt. — Unlackierte oder mit Gelatine bereitete Leuchtschirme werden durch einen emanationshaltigen Luftstrom zum Leuchten gebracht, Sidot-

blendeschirme zeigen lebhafte, mit bloßem Auge sichtbare Scintillierung. — Ladet man einen Barymplatincyanürschirm negativ, so tritt bei Annäherung eines in Papier gehüllten Präparates Scintillierung auf, das Leuchten hört auf bei Entfernung des Präparates, bei Entladung sowie bei positiver Ladung. Wird der Emanationskörper selbst auf den Leuchtschirm gelegt, so wird durch den leisesten Lufthauch ein hin und her wogendes Phosphoreszenzlicht erzeugt; durch Blasen kann die Richtung beliebig geändert werden, F. GIESEL.

C. Das Abklingen der Aktivität.

Die Emanation vermag in der Umgebung des Präparates induzierte Aktivität zu erregen. — Die Aktivität der Emanation sinkt auf die Hälfte ihres Wertes in: 3.7 Sekunden, H. BROOKS (*Phil. Mag.* [6] 8, (1904) 373); — 3.6 Sekunden, O. HAHN u. O. SACKUR (*Ber.* **38**, (1905) 1945). — Die Intensität der induzierten Aktivität sinkt auf den halben Wert in: 34.4 Minuten, ELSTER u. GEITEL (*Ber.* **37**, (1904) 3964); — 40 Minuten, H. BROOKS (*Phil. Mag.* [6] 8, (1904) 373); — 36 Minuten, BRONSON (*Sill. Amer. J.* [4] **19**, (1905) 185); — 36.5 Minuten, O. HAHN u. O. SACKUR (*Ber.* **38**, (1905) 1945). — In Luft bewirkte induzierte Aktivität ist bezüglich ihres Abklingens von der in w. Lsg. erfolgenden nach F. GIESEL (*Ber.* **37**, (1904) 1669) verschieden; vgl. ferner E. GOLDSTEIN (*Ber. Phys. Ges.* **5**, (1903) 392).

3. Aktinium-Emanium (Aktinium X-Emanium X).

Die große Verwandtschaft in dem Verhalten zwischen Aktinium und und Emanium ließ F. GIESEL (*Ber.* **35**, (1902) 3611; **36**, (1903) 344; **37**, (1904) 1698, 3963) vermuten, daß beide Stoffe identisch sind. DEBIERNE selbst betrachtet neuerdings (*Compt. rend.* **139**, (1904) 14, 588) Aktinium und Emanium als identisch und fordert, daß der Name Aktinium ausschließlich auf seine radioaktive Substanz anzuwenden ist; vgl. hierzu: DEBIERNE (*Phys. Zeitschr.* **5**, (1904) 732); F. GIESEL (*Phys. Zeitschr.* **5**, (1904) 822).

Die Halbierungskonstante der Aktiniumemanation sowie derjenigen der induzierten Aktiniumaktivität (s. diese S. 42) stimmen nach den letzten Untersuchungen mit den entsprechenden Konstanten des GIESEL'schen Emanationskörpers überein; danach sind Aktiniumemanation und Emaniumemanation als identisch zu betrachten. Verschiedene Forscher (T. GODLEWSKI, ST. MEYER u. E. VON SCHWEIDLER) schließen sich aus diesem Grunde der DEBIERNES'chen Auffassung an und identifizieren in ihren Arbeiten Emanium mit Aktinium. Der aktive abtrennbare Bestandteil im GIESEL'schen Präparat wird danach als Aktinium X (z. B. von GODLEWSKI, siehe Ac X) bezeichnet, während GIESEL (*Ber.* **38**, (1905) 775) den aktiven Bestandteil im Emanium als Emanium X bezeichnet. Diese Identifizierung von Aktinium mit Emanium ist, wie aus der MARKWALD'schen Beobachtung (S. Schlußabschnitt dieses Kapitels) hervorgeht, noch nicht berechtigt, vielmehr ist es wahrscheinlich, daß Aktinium als das Zerfallprodukt des Emaniums anzusehen ist. Da weitere Untersuchungen noch ausstehen, so sind im nachfolgenden für die aktiven abtrennbaren Bestandteile die beiden Bezeichnungen beibehalten worden.

Emanium X (*E X*). — Die Abscheidung ist derjenigen des Thorium X analog: Wird Emaniumlsg. mit NH_3 gefällt — F. GIESEL (*Ber.* **37**, (1904) 3965) verwendet ein Jahr lang gereifte, durch Glühen der Oxalate gewonnene Oxyde und löst diese in HCl — so büßt das frisch gefällte Hydroxyd an β-Strahlen ein, dagegen sendet das eingedampfte Filtrat in-

tensive β-Strahlen sowie Emanation aus; der abgetrennte aktive Bestandteil wird als Emanium X bezeichnet. (F. GIESEL.) — Ebenso kann durch Behandeln der gebrannten Oxyde mit verd. HNO_3 Emanium X extrahiert werden. Wird das Sr-haltige Filtrat weiter eingedampft und aus chlorwasserstoffsaurer Lsg. das Sr als Karbonat gefällt, so wird E X mit ausgefällt; die gleiche Wirkung wird mittels $BaSO_4$-Fällung erzielt (*Ber.* 38, (1905) 777). — F. GIESEL konstatierte bereits früher (*Ber.* 37, (1904) 1698), daß aus einer Lsg. von schwachaktiven Edelerden mit gewöhnlichem Baryumsalz ausgefälltes $BaSO_4$ sich stärker aktiv erweist als die Edelerden. — Durch fraktionierte Kristallisation des gereinigten Baryumbromides läßt sich die Aktivität rasch steigern. Das entwässerte Salz phosphoresziert stark, das Funkenspektrum zeigt nach RUNGE u. PRECHT keine Radiumlinien, Baryumplatincyanür zeigt maximale Dunkelfärbung (Dichroismus) schon nach wenigen Tagen. Wurde das gelöste Strontiumsalz (E X-Lsg.) der Elektrolyse unterworfen, so entstand auf der Platinkathode ein kaum sichtbarer gelblicher Anflug, der α- und β-Strahlung, aber keine Emanation zeigte; die Anode war nur schwach aktiv. — Eine durch Behandeln der $SrCl_2$-Lösung mit H_2S erhaltene Trübung gab anfangs α- und β-Strahlung, nach 2 Monaten nur noch α-Strahlung.

T. GODLEWSKI (*Nat.* 71, (1905) 294); *Phil. Mag.* [6] 10, (1905) 35) konstatiert, daß der aus GIESEL's Präparat mittels NH_3 gefällte Niederschlag nur ca. 4% der Anfangsaktivität enthält, das Filtrat dagegen 100 mal stärker aktiv als das Ausgangspräparat ist. Die Aktivität des im Filtrat befindlichen Bestandteiles, Aktinium X, sinkt — abgesehen vom ersten Tage, an welchem sie um 15% steigt — in 10.2 Tagen auf die Hälfte ihres Wertes; im gleichen Tempo steigt die Aktivität des ausgefällten inaktiven Niederschlages an. Hieraus wird geschlossen, daß der Uebergang von Aktinium zu Aktinium X ein strahlenloser ist; Emanation tritt nur auf, wenn Aktinium X vorhanden ist, ihre Menge ist dem Betrage an Ac X proportional. Danach bildet sich Emanation aus Aktinium X, letzteres wiederum aus Aktinium, T. GODLEWSKI; — Vgl. auch ST. MEYER u. E. VON SCHWEIDLER (*Wien. Akad. Ber.* 114, (IIa), (1905) 1157).

Die ausgesandten β-Strahlen (und γ-Strahlen) sind homogen, ihr Durchdringungsvermögen ist relativ gering: ca. 30% von dem mittleren Durchdringungsvermögen der β-Strahlen des Radiums, T. GODLEWSKI; DEBIERNE. —

Aktinium und Emanium stehen in einem genetischen Zusammenhang. Emanium (-Lanthan) erzeugt das emanierende Aktinium (-Thorium), W. MARCKWALD (*Ber.* 38, (1905) 2264).

W. MARCKWALD sonderte mittels Thiosulfat das Thorium aus den aus Radiummutterlaugen abgeschiedenen Edelerden ab. Das ausgefällte Th zeigte die Kennzeichen des Aktiniums und wurde weiter gereinigt. — (Das Präparat wird in HCl gelöst, mit Oxalsäure gefällt, das Oxalat in Ammoniumoxalat gelöst, aus der Lsg. durch Ansäuren das Oxalat wieder ausgefällt und letzteres durch Glühen in das Oxyd verwandelt.) — Die emanierende Substanz folgte bei allen Reinigungsprozessen dem Th., büßte jedoch nach einigen Monaten sein Emanationsvermögen sowie seine Radioaktivität ein. — Andererseits wurden aus der von Th befreiten Lsg. zuerst das Cer (nach MOSANDER), dann Didym und Lanthan gemeinsam als Oxalat abgeschieden und wieder in Oxyde verwandelt. Weder das Ceroxyd noch das Lanthan-Didymoxydgemenge zeigte erhebliches Emanationsvermögen. Während bei mehrmonatlicher Beobachtung das Ceroxyd seinen geringen Rest von Aktivität bewahrte, stellte sich bei dem Didym-Lanthanoxydgemenge das Emanationsvermögen in ähnlichem Tempo wieder ein, als es beim Thoroxyd abnahm. A. DEBIERNE (*Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 14) ist hingegen der Ansicht, daß diese Erscheinungen auf der Ggw. oder dem Fehlen der Zerfallsprodukte des Aktiniums beruhen.

Abschnitt IX. **Radioaktivität der Atmosphäre, der natürlichen Wässer und des Erdbodens.**

A. Die radioaktiven Erscheinungen der Atmosphäre.

Die atmosphärische Luft besitzt stets ein gewisses, wenn auch geringes elektrisches, auf der Ggw. freier Ionen beruhendes Leitvermögen. C. T. R. WILSON (*Proc. Cambr. Phil. Soc.* **11**, (1900) 32); *Lond. R. Soc. Proc.* **68**, (1901) 151); H. GEITEL (*Phys. Zeitschr.* **2**, (1900) 116). —

Ein elektrisierter isolierter Leiter verliert in Berührung mit der Luft allmählich seine Ladung („Elektrizitätszerstreuung"); die Luft leitet um so besser, je durchsichtiger sie ist, je weniger sie suspendierte Fremdkörper enthält; die Leitfähigkeit der ungetrübten Gebirgsluft ist größer als die der Tieflandluft, s. J. ELSTER (*Phys. Zeitschr.* **2**, (1900) 116); J. ELSTER u. H. GEITEL (*Schulprogramm Wolfenbüttel* (1897) sowie Literatur am Schluß dieses Abschnittes. — Die Leitfähigkeit nimmt mit wachsender Erhebung über der Erdoberfläche zu, H. EBERT (*Münch. Akad. Wiss.* **30**, (1900) 511; **31**, (1901) 35). — Bei Nebelbildung sinkt der Elektrizitätsverlust auf sehr kleine Beträge. — Auf Bergspitzen ist die Zerstreuung für negative Elektrizität vorherrschend, im Tiefland für die beiden Elektrizitätsarten (+ und —) durchschnittlich gleich groß. — Das Verhalten natürlicher Luft zeigt hinsichtlich des Leitvermögens nur graduelle Unterschiede von solcher, welche auf künstlichem Wege (Röntgen-, Becquerelbestrahlung etc.) leitend gemacht ist, J. ELSTER u. H. GEITEL (*Ann. Phys.* [4] **2**, (1900) 425). — L i t e r a t u r über das elektrische Feld der Erdoberfläche findet sich besonders u. a. bei F. EXNER (*Wien. Akad. Ber.* **93**, (1886) 222); H. GEITEL (*Die Lehre von den Gasionen, Braunschweig* (1901). — Betreffs Elektrizitätszerstreuung in der freien Luft, atmosphärisches Potentialgefälle, Bestimmung und Abhängigkeit von den verschiedenen Faktoren sei verwiesen auf: S. ARRHENIUS (*Meteor. Zeitschr.* **5**, (1888) 297); H. BENNDORF (*Wien. Akad. Ber.* **109**, (1900) 93); CASPARI (*Phys. Zeitschr.* **3**, (1902) 521); CHAUVEAU (*Compt. rend.* **139**, (1904) 531); CHREE (*Lond. R. Soc. Proc.* **60**, (1896) 104); CONRAD (*Phys. Zeitschr.* **6**, (1905) 406); V. CUOMO (*Gött. Nachr.* **1902**, 324); P. CZERMAK (*Phys. Zeitschr.* **3**, 185; **4**, (1903) 271). H. EBERT (*Phys. Zeitschr.* **2**, (1901) 662); **3**, (1902) 338); **4**, (1902) 93; **5**, (1904) 135, 499; *Ann. Phys.* [4] **5**, (1901) 718; *Luftelektr. Kommission Münch.* (1902); J. ELSTER u. H. GEITEL (*Terrestrial Magnetism* **4**, (1899) 15, 211; *Wien. Akad. Ber.* **99**, (1890) 421; **101**, (1892) 703; **102**, (1893) 1295; **104**, (1895) 37; *Ann. Phys.* [4] **1**, (1900) 486; **2**, (1900) 425; *Phys. Zeitschr.* **1**, (1899) 11; **2**, (1901) 560, 590; **3**, (1901) 76, 305, 574; **4**, (1903) 439, 522; **5**, (1904) 11; *Denkschr. f. luftelektr. Forschung, Münch.* (1903); *Archiv des Scienc. phys. et nat.* **5**, (1905); EDERS (*Jahrbuch für Photographie* (1905)); F. EXNER (*Wien. Akad. Ber.* **95**, (1887) 1084; **110**, (1901) 371); S. FIGEE (*Phys. Zeitschr.* **5**, (1904) 803); H. GERDIEN (*Phys. Zeitschr.* **4**, (1903) 632, 837; *Götting. Nachr.* (1903, 1905); GOCKEL (*Phys. Zeitschr.* **3**, (1902) 208; **4**, (1903) 604, 871; **5**, (1904) 591; *Chemikerzeit.* **29**, (1905) 308, 1201; *Luftelektr. Untersuchungen, Freiburg* (1902); HEYDWEILER (*Ann. Phys.* **69**, (1899) 574); L. KANN (*Phys. Zeitschr.* **2**, (1901) 621); W. KNOCHE (*Phys. Zeitschr.* **6**, (1905) 2); C. LIEBENOW (*Atmosphärische Elektrizität, Halle* (1900); W. LINS (*Meteorol. Zeitschr.* **4**, (1887) 352); W. LOEWY (*Phys. Zeitschr.* **3**, (1901) 106); A. LOEWY u. FR. MÜLLER (*Phys. Zeitschr.* **5**, (1904) 290); G. LÜDELING (*Phys. Zeitschr.* **5**, (1904) 447); H. MACHE (*Wien. Akad. Ber.* **109**, (1900) (II a) 686); **110**, (1901) 1302); C. P. MENDENHALL (*Amer. Akad. of. Scienc.* **1889**, 169); J. PATTERSON (*Phil. Mag.* **6**, (1903) 231); A. POCCHETTINO (*Acad. dei Lincei Rend.* **10**, (1901) 104); W. SAAKE (*Phys. Zeitschr.* **4**, (1903) 626); SAGNAC (*Compt. rend.* **130**, (1900) 320); E. v. SCHWEIDLER (*Phys. Zeitschr.* **4**, (1903) 489; *Wien. Akad. Ber.* **111**, (1904) (II a) 1463); G. C. SIMPON (*Phil. Mag.* **6**, (1903) 589; *Phys. Zeitschr.* **5**, (1904) 325, 734); A. SPRUNG (*Phys. Zeitschr.* **5**, (1904) 328); v. TRAUBENBERG (*Phys. Zeitschr.* **4**, (1903) 461); B. ZÖLLS (*Phys. Zeitschr.* **5**, (1904) 106, 260; **6**, (1905) 129); *Wien. Akad. Ber.* **112**, (1903) (II a) 1117). —

Abgeschlossene Luftmengen verhalten sich so, als seien in ihnen selbst oder in den anschließenden Wänden radioaktive Substanzmengen zugegen, welche eine dauernde Ionisation der Luft unterhalten. J. ELSTER u. H. GEITEL (*Phys. Zeitschr.* **2**, (1901) 560). — Abgeschlossene atmosphärische Luft erfährt eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit bis zu einem gewissen Grenzwert: es tritt ein Gleichgewichtszustand ein, derart, daß sich in einer bestimmten Zeit eben so viele Ionen zu neutralen Molekülen wieder vereinigen, als inzwischen neu gebildet werden. C. T. R. WILSON; H. GEITEL. — Höhlen, weite Keller, die lange Zeit gegen die Außenwelt abgesperrt waren, zeigen meist enorm hohe Zerstreuungswerte, ELSTER

u. GEITEL fanden u. a. in der Baumannshöhle im Harz eine Zerstreuung von 11.3 % in der Minute gegenüber einer Zerstreuung von 0.6 % vor dem Eingang der Höhle; 6.5 % in einem Kellerraum, der 8 Tage verschlossen gewesen war, vgl. hierzu noch: A. GOCKEL (*Phys. Zeitschr.* **4**, (1903) 604); H. EBERT (*Phys. Zeitschr.* **4**, (1902) 93); HIMSTEDT (*Ber. naturf. Ges. Freiburg* 13, (1903) 101; *Phys. Zeitschr.* **4**, (1903) 482; *Ann. Phys.* [4] **12**, (1903) 107); R. BÖRNSTEIN (*Phys. Zeitschr.* **5**, (1904) 20). —

Die Leitfähigkeit der freien atmosphärischen Luft läßt sich auf einen Gehalt an radioaktiver Emanation zurückführen; in allen Fällen ist Radiumemanation konstatiert worden, in einigen Fällen auch Thoremanation. Die Quelle jener Emanationen ist die Erdrinde, welche, besonders in thonhaltigen Verwitterungsprodukten, äußerst geringe Spuren von primär radioaktiven Elementen enthält, s. hierzu die nachfolgenden Abschnitte. — Neutrale (d. h. nicht induzierte) Körper lassen sich dadurch radioaktiv machen, daß man sie mit negativer Ladung von einigen tausend Volt (s. S. 6, 14.) der Berührung mit der freien Luft aussetzt, ELSTER u. GEITEL (*Phys. Zeitschr.* **2**, (1901) 590; **3**, (1901) 76), ferner ALLEN (*Phil. Mag.* **7**, (1904) 140); ALLEN u. E. RUTHERFORD (*Phys. Zeitschr.* **3**, (1902) 225). — Cu, Pb- oder Al-Drähte zeigen in der Aktivierung keinen Unterschied, (ELSTER u. GEITEL (*Phys. Zeitschr.* **3**, (1902) 305) verwenden lange Al-Drähte), der Nachweis der erworbenen Aktivität ist um so leichter, je länger die Drähte sind. In gleicher Weise lassen sich Papier, Leinen, Pflanzenblätter aktivieren. — Die auf einem Metalldraht angesammelte Aktivität läßt sich mittels eines mit wenig HCl befeuchteten Papierstreifens abwischen; läßt man das Papier verglimmen, so ist die erhaltene Kohle relativ stark aktiv, die Strahlung wirkt durch eine Sn-Schablone und Al.-Folie hindurch auf die photographische Platte und vermag Phosphoreszenzwirkungen zu zeigen, ELSTER u. GEITEL (*Phys. Zeitschr.* **2**, (1901) 590). — Mit negativer Ladung exponiert gewesene Drähte machen die Luft leitend; Zerstreuung tritt auch ein, wenn die Drahtrolle in Al.-Folie eingewickelt wird; bei positiver Ladung bleibt die Wirkung aus; die ionisierende Wirkung nimmt mit der Zeit ab; die auf dem Draht induzierte Aktivität verhält sich meist wie vom Radium herrührend. In einigen Fällen ist auch Thoraktivität beobachtet worden: J. E. BURBANK (*Phys. Zeitschr.* **6**, (1905) 436) konnte nachweisen, daß ein Teil der induzierten Aktivität, welche ein negativ geladener Metalldraht in freier Luft in Göttingen annimmt, von Thorium herrührt; nach H. A. BUMSTEAD (*Sill. Amer. J.* **18**, (1904) 1; *Phys. Zeitschr.* **5**, (1904) 504) betrug in New Haven die Thoraktivität nach zwölfstündiger Exposition 15 % des Gesamtwertes, vgl. auch ELSTER u. GEITEL (*Phys. Zeitschr.* **6**, (1905) 67); H. M. DADOURIAN (*Sill. Amer. J.* **19**, (1905) 16); G. A. BLANC (*Phil. Mag.* **1905**, 148); *Phys. Zeitschr.* **6**, (1905) 703). —

Der Nachweis, daß Radium- resp. Thoriumemanation in der freien Luft vorhanden ist, wird geführt durch Vergleich der Abklingungskurve der induzierten Aktivität mit der von Radiumemanation herrührenden. Macht man unter Anwendung von Radiumemanation irgend einen Leiter induziert aktiv und setzt man die Intensität I der induzierten Strahlung in dem Moment gleich 100, in welchem er der induzierenden Wirkung des Radiums entzogen wird, so ist die für Radium charakteristische Abklingungskurve (P. u. S. CURIE):

Zeit in Minuten	0	15	30	45	60	75	90	105	120
Intensität	100	92.3	78.0	62.7	48.7	36.9	27.5	20.3	14.8

ELSTER u. GEITEL (*Phys. Zeitschr.* **5**, (1904) 18) fanden entsprechend in Wolfenbüttel für das Abklingen eines durch Freiluft aktivierten Drahtes:

Zeit	—	15	30	45	60	75	90	105	120
Intensität	—	45.4	38.0	29.1	22.8	17.2	14.1	10.6	7.7

Die Quotienten zweier zugeordneter Werte sind nahezu konstant, die Reihe der Mittelwerte unterscheidet sich von den CURIE'schen nur durch eine andere Anfangsintensität. — Betreffs der hierbei in Betracht kommenden Apparate s. ELSTER u. GEIT[illegible] (1902) 76; **4**, (1903) 96); H. GERDIEN (*Phys. Zeitschr.* **6**, (1905) 433) s[illegible]

Der Gehalt der freien Atmosphäre an radioaktiver Emanation ist außerordentlich großen Schwankungen unterworfen: der Aktivitätsgehalt an einem Orte ist von der Windrichtung abhängig und scheint um so höher zu sein, je stagnierender die Luft ist. Bei den aus dem Kontinent wehende Winden ist die Zerstreuung durchschnittlich größer als bei den von Meeren herwehenden Winden, Elster (*Phys. Zeitschr.* 4, (1903) 530). Auf Bergesgipfeln ist die Radioaktivität größer als in der Ebene, sehr gering am Meere (s. Aktivität natürlicher Wässer S. 49). In Deutschland nimmt danach die Radioaktivität der Luft von der Nordseeküste nach dem Innern des Kontinents hin zu, um im Alpengebiet zu hohen Beträgen anzusteigen. Elster u. Geitel (*Phys. Zeitschr.* 5, (1904) 11); W. Saake (*Phys. Zeitschr.* 4, (1903) 626); A. Gockel (*Phys. Zeitschr.* 5, (1904) 591); Simpson (*Lond. R. Soc. Proc.* **73**, (1904) 209). — Die Aktivität ist bei niederen Temperaturen, namentlich an kalten Frosttagen hoch; mit dem Fallen des Barometers ist in der Regel ein Steigen der Luftaktivität verbunden, (die Emanation gelangt durch Diffusion aus der Erdrinde in die Atmosphäre, niedriger Luftdruck begünstigt danach das Entweichen des aktiven Gases). —

Betreffs der abweichenden Aktivitätsverhältnisse in der Nähe von Wasserfällen s. Sella u. Pocchethino (*Naturw. Rundsch.* **17**, (1902) 591); J. J. Thomson (*Phil. Mag.* **1902**, 591); Himstedt (*Phys. Zeitschr.* **4**, (1903) 482; *Ber. naturf. Ges. Freiburg* **13**, (1903) 101); Mc. Lennan (*Phys. Zeitschr.* **4**, (1903) 482); Elster u. Geitel (*Phys. Zeitschr.* **5**, (1904) 11); F. Koehler (*Ann. Phys.* **12**, (1904) 1119); Aeltere Literatur findet sich bei J. Stark (*Die Elektrizität in Gasen* (*Leipzig*) **1902**, 114). —

Radioaktivität von Bodenluft und Quellgasen. — Luft, aus dem Erdboden durch Ansaugen entnommen, ist meist abnorm leitend und vermag beliebige Körper vorübergehend aktiv zu machen; die Aktivierung gelingt am kräftigsten, wenn der Versuchskörper auf negatives Potential gehalten wird, Elster u. Geitel (*Phys. Zeitschr.* **3**, (1901) 574); H. Ebert u. Ewers (*Phys. Zeitschr.* **4**, (1902) 162); H. Ebert (*Münch. Akad. Ber.* **33**, (1903) 1); Börnstein (*Phys. Zeitschr.* 5, (1904) 23); F. Müller (*Phys. Zeitschr.* **5**, (1904) 357); H. Dadourian (*Phys. Zeitschr.* **6**, (1905) 98); G. von dem Borne (*Habilit.schr. Breslau* (1905)); Dufour (*Arch. Genève* **19**, (1905) 401); H. Brandes (*Dissert. Kiel* (1905)); vgl. Radioaktivität des Erdbodens S. 50. — Bodenluft verschiedener Herkunft zeigt ungleiche Aktivität; die Natur des Erdbodens, aus dem die Luft angesaugt wird, ist von wesentlichem Einfluß, Elster u. Geitel (*Phys. Zeitschr.* **4**, (1903) 522); die aktive Luft zeigt meist das gleiche Verhalten wie Radiumemanation.

Aus Thermalquellen entweichende Gase sind stark radioaktiv, s. Aktivität natürlicher Wässer. Ferner: P. Curie u. Laborde (*Compt. rend.* **138**, (1904) 130, 210); H. Mache (*Wien. Akad. Ber.* **113**, (1904) 1329); Ch. Moureu (*Compt. rend.* **139**, (1904) 795, 852); A. Hermann u. F. Pesendorfer (*Phys. Zeitschr.* **6**, (1905) 70). — Den Gasen sind meist noch He und Ar. beigemischt, s. Ch. Moureu; Hermann u. Pesendorfer. — Aus großen Tiefen aus dem Erdboden quellendes CO_2 führt eine aktive Emanation mit sich, Elster u. Geitel (*Phys. Zeitschr.* **4**, (1903) 522). — Die toskanischen Soffionen enthalten, neben He Radiumemanation, R. Nasini, Anderlini u. Salvadori (*Accad. dei Lincei Rend.* [5] **2**, 375; **5**, 25; **14**, (1905) 70), ferner E. Sarasin (*Phys. Zeitschr.* **6**, (1905) 708) (Radioaktivität von atmenden Brunnen). —

B. Radioaktivität natürlicher Wässer, von Wasser- und Oelquellen.

Wird Luft durch Quellwasser oder frisch heraufgeholtes Grundwasser hindurchgepreßt, so wird diese abnorm leitend und vermag beliebige Körper vorübergehend radioaktiv zu machen, Sella u. Pocchettino (*Accad. dei Lincei Rend.* [5] **11**, [1] (1902) 527); J. J. Thomson (*Phil. Mag.* [6] **4**, (1902) 352); F. Himstedt (*Phys. Zeitschr.* **4**, (1903) 482; 5, (1904) 210; *Ber. naturf. Ges. Freiburg* **13**, (1903) 101; **14**, (1904) 181; *Ann. Phys.* [4] **12**, (1903) 107; **13**, (1904) 573). — Die Aktivität der natürlichen W. kann durch Auskochen

oder Hindurchgehenlassen von Luft entfernt, das entaktivierte Wasser künstlich wieder aktiviert werden (HIMSTEDT). Die Aktivität rührt von einem Stoff her, welcher meist mit der Radiumemanation identisch ist. — C. ENGLER (*Verh. d. Deutsch. Bunsen-Ges.* (1905)) konstatiert bei den Badener Thermalww. eine durch Kochen nicht entfernbare minimale Restaktivität und schließt hieraus, daß jene Wässer kleine Mengen eines primär aktiven Salzes gelöst enthalten; desgleichen schließt A. SCHMIDT (*Phys. Zeitschr.* **6**, (1905) 406) daß in der Süßwasserquellen des Taunus neben der Ra-Emanation noch ein Salz eines aktiven Elementes gelöst vorhanden sei. — Thermalquellen zeigen sehr große Aktivität; mit zunehmender Entfernung von der Quelle nimmt die Aktivität mehr und mehr ab; kalte Quellen zeigen ungefähr gleiche Wirkung; Bäche, Flüsse, Meere sind praktisch inaktiv. Die Quellwässer der bekannten Bäder sind stark aktiv und enthalten meist Radiumemanation gelöst.

Literatur über Radioaktivität natürlicher Ww.: P. ADAMS (*Phil. Mag.* [6] **6**, (1903) 563); J. J. THOMSON (*Phil. Mag.* [6] **4**, (1902) 352; *Nat.* **68**, (1903) 90): Cambridger Leitungsw. — BLYTHWOOD u. H. S. ALLEN (*Nat.* **69**, (1904) 247); R. J. STRUTT (*Chem. N.* **89**, (1904) 133; *Jahrb. f. Radioaktivität* **1**, (1904) 12): Mineralquellen von Bath, Buxtonsprudel. — J. J. THOMSON: Verschiedene Quellen Englands. — H. MACHE (*Phys. Zeitschr.* **5**, (1904) 441; *Monatsh. Chem.* **25**, (1904) 352): Gasteiner Sprudel. — H. MACHE u. ST. MEYER (*Phys. Zeitschr.* **6**, (1905) 692; *Monatsh. Chem.* **26**, (1905) 595, 891): Bäder der böhmischen Bädergruppe, der südlichen Wiener Thermenlinie. — P. CURIE u. LABORDE (*Compt. rend.* **138**, (1904) 1150): Gasteiner Quellen. — HIMSTEDT; C. ENGLER (*Verh. Deutsch. Bunsen-Ges.* (1905); *Zeitschr. Elektrochem.* **11**, (1905) 714); ELSTER u. GEITEL: Badische Quellen (Baden-Baden). — HIMSTEDT; DORN (*Ber. Naturf.-Ges. Halle* **25**, (1904) 105): Fachingen, Wildbad, Freiburg. — DORN; A. HERMANN u. F. PESENDORFER (*Wien. klin. Wochenschr.* No. 28 (1904); J. KNETT (*Wien. Akad. Ber.* **113**, (IIa) (1904) 753): Quellen von Karlsbad. — A. SCHMIDT (*Phys. Zeitschr.* **6**, (1905) 34, 402): Süßw.-Quellen des Taunus. — A. GOCKEL (*Phys. Zeitschr.* **5**, (1904) 594; *Chemikerzeit.* **29**, (1905) 308, 1201): Quellen von Leuk, Tarasp, Baden (Aargau). — F. HENRICH (*Zeitschr. angew. Chem.* **17**, (1904) 1757): Süßw.-Quellen und Leitungsw. in Wiesbaden. — W. J. MÜLLER (*Zeitschr. Elektrochem.* **11**, (1905) 947); Brunnenw. in Mühlheim. — H. A. BUMSTEAD u. L. T. WHEELER (*Sill. Amer. J.* [4] **17**, (1904) 97): Oberflächenw. in New Haven. — H. SCHLUNDT u. R. B. MOORE (*J. phys. Chem.* **9**, (1905) 320): Mineral- und Brunnenw. von Columbia. — K. ASHOFF (*Monatsh. Chem.* **26**, (1905) 349): Süßw.-Quellen des Taunus. — B. B. BOLTWOOD (*Sill. Amer. J.* [4] **20**, (1905) 128): Heiße Quellengebiete von Garland-County, Ark. — G. VON DEM BORNE (*Jahrb. f. Radioaktivität* **2**, (1905) 142): Quellww. des Simplontunnels. — K. PRYTZ u. TH. THORKELSSON (*Overt. v. d. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 317, (1905)): Isländische Quellen. — W. P. HEADDEN (*Sill. Amer. J.* **19**, (1905) 297): Doughty-Quellen (Colorado); DIENERT (*Compt. rend.* **142**, (1906) 883): Trinkwasserquellen. VINCENTINI u. LEVI DA ZARA (*Atti d. Ven.* **64**, (1905) 95); VINCENTINI u. ALPAGO (*Atti d. Ven.* **64**, (1905) 1187): Heilquellen in Battaglia. —

Zur Bestimmung der Radioaktivität eines natürlichen Wassers wird Luft durch die Fl. gepreßt, erstere wird dann getrocknet, unter einer Glocke gesammelt und mittels eines Elektroskops die durch die Emanation bewirkte Leitfähigkeit der Luft bestimmt; über Apparate siehe bei J. J. THOMSON, C. ENGLER, HIMSTEDT, MACHE, H. W. SCHMIDT (*Phys. Zeitschr.* **6**, (1905) 651).

Die Eigenschaften der Wasseremanation gleichen denen der Radiumemanation, F. HIMSTEDT; H. RAUSCH V. TRAUBERG (*Phys. Zeitschr.* **5**, (1904) 130). — Die Aktivität der W.-Emanation sinkt in vier Tagen auf die Hälfte ihres Wertes. — Das Abklingen der Emanation in Wasser erfolgt nach dem gleichen Gesetz wie in Luft, H. MACHE. — Der Kondensationspunkt der W.-Emanation liegt zwischen —147° und —154°, HIMSTEDT. (Ra-Emanation: —150°, RUTHERFORD u. SODDY.) — Wasseremanation kann ebenso wie Ra-Emanation durch Säuren und Alkalien, über glühendes Cu oder Mg geleitet werden, ohne verändert zu werden, F. HIMSTEDT. — Die Wasseremanation folgt dem DALTON'schen resp. HENRY'schen Gesetz und besitzt — ebenso wie Ra-Emanation — ein selektives Absorptionsvermögen für Kohlenwasserstoffe, V. TRAUBENBERG. —

Frisches Rohpetroleum enthält ein stark radioaktives Gas gelöst, das die Eigenschaften der Radiumemanation besitzt, F. HIMSTEDT (*Ber. Naturf.-Ges. Freiburg* **14**, (1903) 183), C. F. BURTON (*Phys. Zeitschr.* **5**, (1904) 511);

Mc. Lennan (*Nat.* **70**, (1904) 151). Das käufliche, durch Destillation gewonnene Petroleum ist inaktiv, Burton. — Nach Burton scheinen im Rohpetroleum kleine Spuren einer radioaktiven Substanz enthalten zu sein, welche beständiger als Radiumemanation sind. — Der Absorptionskoeffizient von Ra-Emanation ist für Petroleum größer als wie für W.; beim Durchsickern durch aktive Erdschichten belädt sich das Erdöl mit der empordiffundierenden Emanation; an der Erdoberfläche angelangt, verteilt sich die Emanation entsprechend dem Henry-Dalton'schen Gesetz. —

Frisch gefallener Schnee und Regenwasser sind induziert radioaktiv, S. J. Allen (*Phys. Rev.* **16**, (1903) 237, 306); C. T. R. Wilson (*Proc. Cambr. Phil. Soc.* **11**, (1902) 428; **12**, (1903) 17, 85), ferner J. C. Mc. Lennan (*Phys. Zeitschr.* **4**, (1903) 295); H. A. Bumstead (*Phys. Zeitschr.* **5**, (1904) 504). Righi: *La moderna teoria dei fenomeni fisici, Bologna* (1904) S. 82; G. Constanzo u. C. Negro (*Phys. Zeitschr.* **7**, (1906) 350).

Der geschmolzene und verdampfte Schnee hinterläßt einen radioaktiven Rückstand; die Strahlung besteht hauptsächlich aus leicht absorbierbaren Strahlen, H. S. Allen. — Durch Zusatz von $BaCl_2$ und Fällen des Ba mit H_2SO_4 läßt sich aus radioaktivem Regenwasser ein zeitweise aktiver Niederschlag abscheiden, C. T. R. Wilson. — J. Jaufmann (*Meteor. Zeitschr.* **22**, 102) findet Ra und Th-Emanation; Graupelkörner sind aktiver als Regen, Grundeis kann sehr aktiv sein. —

Ueber die Radioaktivität von frischen Blumen s. Th. Tommasina (*Compt. rend.* **139**, (1904) 730).

C. Radioaktivität des Erdbodens.

Das Erdreich enthält einen gewissen Betrag an primär radioaktiven Substanzen, Elster u. Geitel (*Phys. Zeitschr.* **4**, (1903) 522; **5**, (1904) 11, 321; **6**, (1905) 67; *Denkschr. d. Kommiss. f. luftelektr. Forschgg. München* 45, (1903)). — Die Radioaktivität von Erdproben verschiedener Herkunft ist verschieden stark und von mineralogischen und geologischen Faktoren abhängig, in den weitaus meisten Fällen liefern thonhaltige Gesteine intensive Emanationen (entsprechend sinkt die Aktivität der Bodenluft mit sinkendem Thongehalt, G. von dem Borne (*Habilitationsschrift*, *Breslau* (1905)). Reiner Quarzsand, Kalk, sowie aus organischen Substanzen gebildete Bodenarten sind inaktiv. Elster u. Geitel; G. von dem Borne; G. Martinelli (*Accad. dei Lincei Rend.* [5] **13**, [2] (1904) 156). — Relativ starke Aktivität zeigen Fangoschlamm aus Battaglia in Oberitalien (s. Tabelle I) sowie gewisse Höhlenlehme (Tabelle II). Nach Elster u. Geitel bindet Thon die Emanation und wird dadurch selbst vorübergehend radioaktiv; ferner S. Skinner (*Nat.* **70**, (1904) 553). —

Aktivität verschiedener Erdarten, je 125 g. Potentialabfall in einer Stunde, der normale Verlust ist abgerechnet. Elster u. Geitel (*Phys. Zeitschr.* **5**, (1904) 11).

	Ackererde aus Wolfenbüttel	Thon aus der Nähe von Wolfenbüttel	Höhlenlehm aus der Baumannshöhle	Thon von Clausthal	Thonschiefer von Clausthal	Pochkies von Clausthal	Humuserde von Altjoch	Kalkschotter von Altjoch	Fango	Uranylkaliumsulfat zum Vergleich
Potentialabnahme im Volt	10.4	7.5	3.6	8.3	0.0	0.9	0.0	0.5	30.3	3577
Durch trockn. Fango bewirkte Abnahme als Einheit	0.34	0.25	0.12	0.27	0.00	0.03	0.00	0.02	1	118

Aktivität verschiedener Erdarten und Gesteine, je 125 g. Potentialabfall in einer Stunde der normale Verlust ist abgerechnet. — (Uranylkaliumsulfat ca. 3600). ELSTER u. GEITEL (*Phys. Zeitschr.* **321**, (1904).

Fango von Battaglia 27.6 bis 30.3. Schwerspathaltiger Thon, Marburg 8.5. Höhlenlehm Capri 101.8. Gartenerde vom Observatorium von Catania 2.9. Verwitterter Glimmerschiefer Lugano 1.8—7.8.	Ackererde von Wolfenbüttel 6.8—10.4. Ackererde von Capri 26.8. Schlamm aus Schlammvulkan, Ischia 11.4. Schlamm aus Schlammvulkan, Maccalubo am Aetna 2.0. Nagelflue, verwittert, Lugano 5.2.	Thon aus Granit (Harz) 11.9. Detritus aus der Grotte von Capri 2.8. Thon aus vulkanischem Gestein, Java 9.6—10.5. Weinbergerde aus Nicolosi 0.0. Thon aus verwitterten Porphyr von Baden-Baden 7.2—11.4.	Thon aus verwittertem Basalt, Marburg 19.2—21.7. Puzzolan-Erde Capri 23.3. Detritus der Lava des Aetna von Nicolosi 2.7. Humus der Lava von 1889 (Aetna) 3.9. Verwittertes Porphyr aus einer Schwerspatader, Baden-Baden 5.6.	Thon aus Buntsandstein, Marburg 6.1. Verwitterte vulkanische Ablagerungen, Capri 51.7. Gartenerde von Nicolosi 0.0. Lapilli u. Asche von 1659 (Aetna) 1.1. Erde aus dem Thermalgebiet von Baden-Baden 1.2—3.6.

Emanationsfreies W. kann durch Kontakt mit Fango aktiviert werden. Das Abklingen der durch Erd- oder Fangoemanation induzierten Aktivität stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit der von Radium herrührenden überein; das in den verschiedenen Erdarten enthaltene aktive Prinzip ist höchstwahrscheinlich Radium selbst, ELSTER u. GEITEL (*Phys. Zeitschr.* 5, (1904) 11). — Gegenüber der Aktivität der Pechblende ist die des Fangoschlammes noch sehr gering; Joachimstaler Pechblende ist ca. zehnmal stärker aktiv als Uranylkaliumsulfat, also etwa 1180 mal stärker als Fango. Da auf eine Tonne Pechblende ca. 1 g Radium kommt, so würden 1180 Tonnen Fango erst 1 g Radium enthalten. — Zwecks Anreicherung der im Fango enthaltenen Aktivität übergießen ELSTER u. GEITEL den Schlamm mit HCl: das entweichende CO_2 führt reichlich radioaktive Emanation mit sich; aus der erhaltenen Lsg. wird mittels $BaCl_2$ $BaSO_4$ ausgefällt: die Aktivität des letzteren übertraf die des Ausgangsmaterials etwa um das 150fache.

Aktivität der aus Fango gewonnenen Produkte, auf gleiche Gewichtsmengen berechnet.

Natürlicher Fango	Fango mit kalter HCl ausgezogen	Fango mit heißer HCl behandelt	Eisenoxyd und Thonerde aus aufgeschlossenem Fango	Rest von organischer Kohle	$BaSO_4$-Fällung aus HCl-saurer Lsg.	Urankaliumsulfat zum Vergleich
1	1.01	0.50	0.97	1.2	100—160	118

Desgleichen konnten durch Elektrolyse der schwachsauren Lsg. aktive Schichten an der Kathode gewonnen werden. Die Ba-Ndd, verlieren mit der Zeit an Aktivität (in 100 Tagen sinkt die Aktivität auf $^2/_3$ des Anfangswertes), die Präparate senden reichlich Emanation sowie α-Strahlen aus; die durch Elektrolyse erhaltenen Schichten zeigten keine Aktivitätsverminderung und waren durch Al-Folie photographisch wirksam, ELSTER u. GEITEL. — F. GIESEL (*Ber.* **38**, (1904) 132) gewinnt aus 60 kg feuchten Fangoschlammes eine geringe Menge rohes $BaSO_4$, welches 0.39 g $BaCO_3$ und 0.05 g NH_3-Fällung lieferte; beide Präparate erregten den Baryum-

platincyanürschirm und behielten innerhalb der Beobachtungszeit (1/2 Jahr) die Maximalaktivität gleichmäßig bei; Uran konnte nicht nachgewiesen werden. — Vgl. ferner F. Müller (*Phys. Zeitschr.* **5**, (1904) 357) (Fango); Th. Tommasina (*Phys. Zeitschr.* **6**, (1905) 707) (Aktivität von Lavastücken von den Ausbrüchen des Vesuvs); G. Trovato Castorina (*Dall. Bolletino dell' Accademia Gioenia di Science Naturali in Catania* **84**, 86; *Nuov. Cim.* **10**, (1905) 198). (Aktivität von vulkanischen Produkten des Aetna); S. Saubermann (*Chemikerzeit.* **28**, 1170) (Franzensbader Moor). —

Quellsedimente. — Die höchsten Aktivitäten zeigen Sedimente von Thermalquellen, Elster u. Geitel (*Phys. Zeitschr.* **5**, (1904) 11, 321; **6**, (1905) 67); ferner J. J. Borgmann (*Phys. Zeitschr.* **5**, (1904) 542); A. Sokolow (*J. russ. phys.-chem. Ges.* **37**, 63); A. Schmidt (*Phys. Zeitschr.* **6**, (1905) 34, 402); G. Feliciani (*Accad. dei Lincei Rend.* [5] **14**, (II) (1905) 674). Weitere Literatur s. u. Aktivität von Quellen S. 47). — Betreffs Anleitung zur Ausführung von Untersuchungen von Bodenproben und Quellsedimenten auf Radioaktivität, Einrichtung und Behandlung der erforderlichen Apparate siehe besonders: J. Elster u. Geitel (*Zeitschr. Instrumentenk.* **24**, (1904) 197).

Aktivität verschiedener Quellsedimente, je 125 g. Potentialabfall in einer Stunde, der normale Verlust ist abgerechnet. Elster u. Geitel (*Phys. Zeitschr.* **5**, (1904) 321).

Fango von Battaglia 27.6—30.3	Sediment aus Wiesenbad, feinstes Pulver abgesiebt 72.8.	Sinter aus Leitungsröhren, Bad Nauheim, pulverisiert 23.4—34.3.	Baden-Baden, Schlamm aus der Hauptstollenquelle 1500—2000.	Baden-Baden, Schlamm aus dem „Ursprung“ 3000.
Baden-Baden, Schlamm aus den Kühlbassins 300—400.	Baden-Baden, Sinter aus Leitungsröhren, rötlich gefärbt 37.2—46.4.	Baden-Baden, Sinter aus Leitungsröhren, hellgelb 3.6.	Baden-Baden, sandartiges Sediment aus $CaCO_3$, beim Stehen des Thermalwassers an der Luft ausfallend 1.6.	Baden-Baden. Schlamm aus der Büttenquelle 13.3.
Wirksamstes Uranpecherz von Joachimstal zum Vergleich 13000 (annähernd).	Urankaliumsulfat 3400.			

Bei den Badener Thermen ist die Aktivität der von dem W. abgesetzten Stoffe um so geringer, je weiter vom Ursprung der Quelle entfernt sie sich bilden; der in den ferneren Leitungen und Behältern abgesetzte Sinter ist fast inaktiv. — Nach R. J. Strutt (*Phil. Mag.* [6] **18**, (1904) 618) sind die in den Röhren der alten Römerbäder zu Bath enthaltenen Ablagerungen noch deutlich aktiv. — Vgl. ferner J. Knett (*Wien. Akad. Ber.* **113**, (IIa) (1904) 753).

Bringt man größere Mengen von Quellsedimenten unter eine Glocke, so sammelt sich reichlich Emanation an. — Die von den natürlichen Sedimenten des Kurbrunnens zu Nauheim, ferner von denjenigen der Baden-Badener Quellen ausgehenden Emanationen rufen eine induzierte Aktivität hervor, die langsamer abklingt als die Radiuminduktion und schneller als die von Thoremanation bewirkte Induktion, G. Elster u. Geitel (*Phys. Zeitschr.* **6**, (1905) 67). — Die hier auftretende komplizierte Abklingungskurve ist aufzufassen als entstanden durch Uebereinanderlagerung zweier Komponenten, von denen die eine dem Typus der Radium-, die andere dem Typus der Thorinduktion folgt. Elster u. Geitel lösen das Nauheimer Sediment in siedender HCl, fällen das $BaCl_2$ mit verd. H_2SO_4 aus, scheiden die Beimischungen (Pb, Cu, Ba-Vanadat, Spur seltener Erden) ab und erhalten ein $BaSO_4$, dessen Aktivität, bezogen auf gleiche Gewichtsmengen Ausgangsmaterial, 1500 ist. Der Abfall der induzierten Strahlung befolgte bei der H_2SO_4-fällung das für die Induktion durch Radium gültige Gesetz.

Radiobaryum aus dem Nauheimer Sediment:

Zeit in Minuten	30	60	90	120
Radiobaryumsulfat	17.7	11.4	7.7	2.1
Radium nach Curie	19.2	12.0	6.8	3.6
Differenz D	—1.5	—0.6	+0.9	—1.5

Die Ba-freie Lsg. des Chlorids wurde mit NH_3 gefällt, die Aktivität des Gemisches der xyde (der Hauptsache nach von Fe und Mn) erreichte nach 6 Wochen einen Grenzwert ad gab im gereiften Zustand reichlich Emanation aus vom Typus der Th-Emanation.

Ammoniakfällung aus dem Nauheimer Sediment:

Zeit in Stunden	6	12	18	24	30	36	42	48
NH_3-Fällung	71.5	48.3	33.7	22.1	14.4	11.3	8.0	5.0
Thoriumhydroxyd	70.2	48.3	33.2	22.5	15.7	10.8	7.4	5.1
Differenz D	+1.3	0.0	+0.5	−0.4	−1.3	+0.5	+0.6	−0.1

Analoges Verhalten zeigen die Sedimente der Badener Quellen; Die Anwesenheit von Uran und Thor chemisch nachzuweisen, gelang nicht (s. Radiothorium S. 16). ELSTER u. GEITEL; C. ENGLER (*Verh. Deutsch. Bunsen-Ges.* (1905)). — Im allgemeinen zeigt der Quellschlamm eine bedeutende Aktivität, wenn der MnO_2-Gehalt groß ist, C. ENGLER; ferner H. MACHE (*Monatsh. Chem.* 25, (1904) 352); 26, (1905) 599). — In den Sedimenten von Echaillons und Salins Moutiers wurde von G. A. BLANC (*Accad. dei Lincei Rend.* [5], 14, II. 322) gleichfalls Th.-Aktivität nachgewiesen. —

Richard Lucas.

VANADIN.

Sefström. *Pogg.* **21**, (1831) 43; *Schw.* **62**, (1831) 316.
Berzelius. *Schw.* **62**, (1831) 121; *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1831**, 1—65; *Pogg.* **22**, (1831) 1—67.
Johnston. *N. Edinb. J. of Sc.* **5**, (1831) 166, 318; *Schw.* **63**, (1831) 119; **64**, (1832) 88.
v. Hauer. *Wien. Akad. Ber.* **20**, (1856) 37; **21**, (1856) 333; **39**, (1860) 448; *J. prakt. Chem.* **76**, (1859) 156; *J. B.* **1856**, 377, 378, 744; **1860**, 164; **1859**, 177.
Šafařik. *Wien. Akad. Ber.* **33**, (1858) 1; **47**, (1863) II. 246; *J. B.* **1858**, 166; **1863**, 219.
Czudnowicz. *Pogg.* **120**, (1863) 17; *J. B.* **1863**, 221.
Rammelsberg. *Monatsber. Akad. Berlin* **1856**, 153; **1864**, 33, 680; **1880**, 652, 777; **1883**, I. 3; II. 1215; *Ber.* **1**, (1868) 158; **13**, (1880) 250; *Ztschr. geol. Ges.* **32**, (1880) 708; *J. B.* **1856**, 872; **1864**, 855, 185; **1868**, 226; **1880**, 337, 1427, 1428; **1883**, 415, 1870; **1884**, 1941.
Roscoe. *Phil. Trans. R. S. London* **158**, (1868) 1—27; **159**, (1869) 679—692; **160**, (1870) 317—331; *Ann. Pharm. Suppl.* **6**, (1868) 77; **7**, (1870) 70; **8**, (1872) 95; *J. B.* **1868**, 237; **1869**, 289; **1870**, 368; **1871**, 942; *Proc. R. S. London* **25**, (1876—1877) 109; *J. B.* **1876**, 1259.
Gerland. *J. pr. Chem.* **112**, (1871) 97; *J. B.* **1871**, 278; *Chem. N.* **27**, (1873) 92; *Ber.* **9**, (1876) 869; **10**, (1877) 1216, 1513, 1516, 2109; **11**, (1878) 98; *J. B.* **1876**, 275; **1877**, 290, 292, 1057; **1878**, 295.
Crow. *J. Chem. Soc. London* **30**, (1876) 453; *J. B.* **1876**, 278.
Guyard. *Bull. Soc. Chim.* [2] **25**, (1876) 350; *J. B.* **1876**, 272.
Norblad. *Upsala Univers. Årsskrift* **1874**; *Math. och Naturvet.*
Ditte. *Compt. rend.* **96**, (1883) 846, 1848; **101**, (1885) 698, 1487; **102**, (1886) 757, 918, 1019, 1105, 1310; **103**, (1886) 55; **104**, 902, 982, 1061, 1168, 1705, 1844, **105**, (1887) 813, 1067; **106**, (1888) 270; *J. B.* **1883**, 1867, 417; **1885**, 557, 560; **1886**, 457, 459, 461, 463, 464; **1887**, 559, 2409, 565, 567, 568; **1888**, 641; *Ann. Chim. Phys.* [6] **13**, (1888) 190—271.
E. Petersen. *Vanadinet og dets naermeste analoger. En sammenlignende kemisk undersøgelse. Kjøbenhavn* 1888. — *J. pr. Chem.* [2] **40**, (1889) 44, 193, 271; *Ber.* **21**, (1888) 3257; **24**, (1891) 1307; **36**, (1903) II. 1911.
A. Piccini und Mitarbeiter. *Atti R. Accad. Lincei* **285**, (1888) [4] **4**, I. 590; **287**, (1890) [4] **6**, II. 130; *Gazz. Chim. Ital.* **22**, (1892) I. 55; **25**, (1895) II. 451; **27**, (1897) I. 416; *Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 204, 394; **32**, (1902) **55**; *J. B.* **1888**, 1057; **1890**, 607; **1893**, 806; *C.-Bl.* **1896**, I. 19; **1897**. I. 223; **1899**, I. 472, 663; **1902**, II. 884.
W. Gibbs. *Proc. Am. Acad.* **18**, (1882—1883) 232; **21**, (1885—1886) 50; *J. B.* **1883**, 382; **1885**, 527.
C. Friedheim und Mitarbeiter. *Ber.* **23**, (1890) 353, 1505, 1530, 2600; **24**, (1891) 1173; **25**, (1892) Ref. 803; **27**, (1894) Ref. 159, 248; **28**, (1895) 1414, 2067; **29**, (1896) 2981; **33**, (1900) 1611; **35**, (1902) 3242; *Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 313; **2**, (1892) 314; **5**, (1894) 437; **6**, (1894) 11; *C.-Bl.* **1890**, I. 733; II. 87, 89, 738; **1891**, I. 960; **1892**, II. 59; **1894**, I. 457, 723; **1895**, II. 253, 738; **1897**, I. 279; **1900**, II. 90; **1902**, II. 1244.
Pissarjewski. *Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 405; **32**, (1902) 341; *Z. physik. Chem.* **40**, (1902) 368; **43**, (1903) 160, 173; *J. russ. phys.-chem. Ges.* **34**, (1902) 210, 472; **35**, (1903) 42; *C.-Bl.* **1899**, I. 664; **1902**, I. 1046, 1392; **1902**, II. 565, 1293; **1903**, I. 803, 1064, 1076.

Eine Zusammenstellung der Literatur des Vanadins von 1801 bis 1877 siehe bei G. J. ROCKWELL (*Ann. New York Acad.* 1, (1879) 133—145). — Ferner s. V. VON KLECKI (*Analytische Chemie des Vanadins*, Hamburg u. Leipzig 1894, L. Voss). — F. EPHRAIM (*Das Vanadin und seine Verbindungen*. Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge, herausgeg. von F. B. AHRENS 9, (1904) Heft 3 bis 5). — H. BREARLEY (*A bibliographie of steel works analysis*. Part. VIII. Vanadium and Titanium. *Chem. N.* 83, (1901) 163). — W. PRANDTL (*Die Literatur des Vanadins* 1804 bis 1905. Hamburg u. Leipzig 1906. LEOPOLD VOSS.) — *Syn. Vanad. Vanadium.* — Ueber die Nomenklatur der Vanadinverbindungen s. PICCINI u. MARINO (*Z. anorg. Chem.* 32, (1902) 55). —

Uebersicht: A. *Geschichte*, S. 55. B. *Vorkommen*, S. 55. C. *Darstellung*, S. 62. D. *Phys. Eigenschaften*, S. 65. E. *Chem. Eigenschaften*, S. 66. F. *Atomgewicht*, S. 66. G. *Verbindungen*, S. 67. H. *Verwendung des Vanadins und seiner Verbindungen*, S. 68. I. *Analytisches*, S. 70. —

A. *Geschichte*. — DEL RIO (*Ann. du Mus.* 3, (1804) 402; *A. Gehl.* 2, (1804) 695) fand im Jahre 1801 in dem braunen Bleierz von Zimapan in Mexiko (dem späteren Vanadinit (s. S. 57 und unter Blei)) die Säure eines eigentümlichen Metalles, welches er *Erythronium* nannte, stimmte aber später (*Gilb.* 71, (1822) 7) COLLET-DESCOSTILS (*Ann. Chim.* 53, (1805) 268; *A. Gehl.* 5, (1805) 123) zu, als dieser das Metall für Chrom erklärte.

1830 entdeckte SEFSTRÖM (*K. Sv. Vet.-Handl.* 1830, 255) das Vanadin in Stabeisen und der Eisenfrischschlacke aus Taberger Erz und benannte es wegen der schönen Farben seiner Verbindungen nach der skandinavischen Göttin Vanadis oder Freia. Hierauf zeigte WÖHLER (*Pogg.* 21, (1831) 49), daß DEL RIO's Erythronium Vanadin sei. —

Die Vanadinverbindungen wurden zunächst am eingehendsten von BERZELIUS (1831) und von ROSCOE (1867 bis 1870) untersucht. Indem BERZELIUS den Sauerstoffgehalt des Vanadinoxyduls und des Vanadinoxytrichlorides übersah und das Vanadinoxydul für metallisches Vanadin hielt, erteilte er der Vanadinsäure die Formel VO_3, in welcher V von BERZELIUS das jetzige V_2O_2 ist. Die Richtigkeit dieser Formel und die Frage, ob die Vanadinsäure der Phosphorsäure analog zusammengesetzt sei, wurde erörtert, seit RAMMELSBERG (*Pogg.* 98, (1856) 249; *J. B.* 1856, 872) und SCHABUS (*Pogg.* 100, (1856) 297; *J. B.* 1856, 873) den Isomorphismus des Vanadinits mit Pyromorphit und Apatit erkannt hatten, aber erst ROSCOE's Untersuchung erwies den Sauerstoffgehalt von BERZELIUS' Vanadin, lehrte sauerstofffreie Vanadinverbindungen kennen und entschied über die Zusammensetzung der Vanadinsäure. — Die späteren Untersuchungen haben die chemische Physiognomie des V nicht mehr wesentlich geändert. Die Untersuchungen PICCINI's und seiner Mitarbeiter ergaben, daß zweiwertiges Vanadin isomorph ist mit Mg, $\overset{II}{Fe}$ usw., dreiwertiges Vanadin isomorph mit Al, $\overset{III}{Fe}$, $\overset{III}{Cr}$.

B. *Vorkommen*. — Das Vanadin findet sich teils in speziellen Vanadinmineralien in Form vanadinsaurer Salze, teils als akzessorischer Bestandteil zahlreicher Mineralien und Gesteine. Primäre Gesteine enthalten oft dreiwertiges Vanadin als isomorphen Vertreter für Al, bzw. $\overset{III}{Fe}$ oder $\overset{III}{Cr}$, sekundäre Gesteine enthalten es stets als fünfwertiges Element. Bei seiner weiten Verbreitung gelangt das Vanadin auch häufig in technische Produkte. Es findet sich ferner in der Asche von Pflanzen und in Kohlen, in Meteoriten und wahrscheinlich auch in der Sonne.

Allgemeines über das Vorkommen und die Produktion von Vanadinerzen: R. WAGNER (*J. B. chem. Technol.* 5, (1859) 134), CZUDNOWICZ (*Pogg.* 120, (1863) 17), ROSCOE (*Ann. Chem. Pharm. Suppl.* 6, (1868) 77); M. W. ILES (*Sill. Am. J. Sci.* [3] 23, (1882) 381, über das Vorkommen in Leadville-Erzen), DIEULAFAIT (*Revue Scient.* 31, (1883) 613), FLETCHER (*Berg- u. Hüttenm.-Ztg.* 46, (1887) 231, amerikanische Vanadinerze); über argentinische Vanadinerze s. *Chem.-Ztg.* 15, (1891) II, 1642; über spanische Erze, *Z. Elektrochem.* 6, (1899—1900) 171; über nordamerikanische Erze: D. T. DAY (*21st Ann. Rep. U. S. Geol. Survey* 6, (1899—1900) 314; *23d Ann. Rep. U. S. Geol. Survey* (1901—1902) 99; *24th Ann. Rep. U. S. Geol. Survey* (1902—1903) 125; *Rev. Am. Chem. Res.* 9, (1903) 556).

a) *Spezielle Vanadinmineralien:*[1]) *Araeoxen* VON KOBELL's (*J. pr. Chem.* 50, (1850) 496; *J. B.* 1850, 753) von Dahn in der Rheinpfalz ist ein Bleizinkvanadat und wahrscheinlich identisch mit Descloizit (s. unten). Siehe noch: BERGEMANN (*Jahrb. Min.* 1857, 397; *J. B.* 1857, 685), BRUSH (*Sill. Am. J. Sci.* [2] 24, (1857) 116; *J. B.* 1857, 685); RAMMELSBERG (*J. pr. Chem.* 91, (1864) 405; *Jahrb. Miner.* 1881, II. Ref. 330). — *Ardennit* (Dewal-

[1]) In alphabetischer Reihenfolge.

quit) von Salm Château bei Ottrez in den Ardennen ist wahrscheinlich das Mangan-Thonerde-Salz einer komplexen Kieselvanadin- bzw. Kieselarsensäure von der Zusammensetzung $[SiO_2]_{10}.(V,As)_2O_5.[(Al,Fe)_2O_3]_5[(Mn,Mg,Ca,Fe)O]_{10}.[H_2O]_6$. von Lasaulx (*Jahrb. Miner.* **1872**, 930; **1873**, 124; **1874**, 276; **1876**, 363; *J. B.* **1872**, 1126; **1874**, 1270; **1876**, 1252), Pisani (*Compt. rend.* **75**, (1872) 1542; **77**, (1873) 329); v. Lasaulx u. Bettendorff (*Pogg.* **149**, (1873) 241; *J. B.* **1873**, 1181); Bettendorff (*Pogg.* **160**, (1877) 126; *J. B.* **1876**, 1252; **1877**, 1058); W. Prandtl (*Z. Kryst.* **40**, (1905) 392). — *Argyllit*, L. Thompson (*Newton's London Journal of Arts & Sciences N. S.* **16**, (1862) 260), ist angeblich ein Bleisulfovanadat aus einem Nickelbergwerk bei Inverary in Schottland.

Brackebuschit ist ein dem Descloizit nahestehendes Vanadat von Pb, Mn, Fe, Zn und Cu. A. Doering (*Bol. de la Acad. Nac. de Ciencias en Córdoba* 5, (1883) 441 (Buenos Aires); *Jahrb. Min.* **1885**, I. Ref. 204).

Carnotit von Colorado ist nach Friedel u. Cumenge (*Compt. rend.* **128**, (1899) 532; *C.-Bl.* **1899**, I. 898) ein Urankaliumvanadat von der Zusammensetzung $2U_2O_3,V_2O_5,K_2O,3H_2O$. Nach Hillebrand u. Ransome (*Sill. Am. J. Sci.* [4] **10**, (1900) 120; *C.-Bl.* **1900**, II. 987) enthält der Carnotit Vanadin sowohl als fünfwertiges Element mit U vereinigt, wie ohne U als dreiwertiges Element in einem schwerlöslichen Silikat. Sie halten den Carnotit für ein Mineralgemisch, dessen genauere Zusammensetzung noch vollkommen unbekannt ist. S. noch O. Fritchle (*Chem. N.* **82**, (1900) 258; *C.-Bl.* **1901**, I. 63) und Ohly (*Mining and Scientific Press* **82**, (1900) 125; *Review Amer. Chem. Research* **7**, (1901) 112). — *Chileït* ist ein Blei-Kupfervanadat, nach Domeyko (*Ann. Min.* [4] **19**, (1850) 145) von der Zusammensetzung $3Cu_2O,3PbO,V_2O_5$. Weiteres s. Bd. IV unter Kupfer, ferner Domeyko (*Compt. rend.* **24**, (1847) 793). — Wahrscheinlich ist Chileït identisch mit dem *Cuprodescloizit*, $VO_4(Pb,Cu,Zn)[Pb.OH]$, Rammelsberg's (*Berlin. Akad. Ber.* **1883**, 1215; *J. B.* **1883**, 1870; **1884**, 1941) aus San Louis Potosi in Mexiko. Siehe dazu noch Damour (*Ann. Min.* [3] **11**, (1837) 161; *Berzelius' J. B.* **18**, (1837) 236), Penfield (*Sill. Am. J. Sci.* [3] **26**, (1883) 361; *J. B.* **1884**, 1941) und Genth (*Proc. Amer. Phil. Soc. Philadelphia* **24**, (1887) 36).

Dechenit von Niederschlettenbach im Lautertale in Rheinbayern ist nach Bergemann (*Pogg.* **80**, (1850) 393; *J. B.* **1850**, 752) das Bleimetavanadat $(VO_3)_2Pb$, ist aber wahrscheinlich identisch mit Descloizit. Siehe noch Brush (*Sill. Am. J. Sci.* [2] **24**, (1857) 116; *J. B.* **1857**, 685), Zippe (*Wien. Akad. Ber.* **44**, (1861) I. 197; *J. B.* **1861**, 1020), Tschermak (*Wien. Akad. Ber.* **44**, (1861) II. 157; *Pogg.* **117**, (1862) 349), Schrauf (*Pogg.* **116**, (1862) 355; *J. B.* **1862**, 754; *Wien. Akad. Ber.* **63**, (1871) I. 167), Iles (*Sill. Am. J. Sci.* [3] **23**, (1882) 381; *J. B.* **1882**, 1581). Im übrigen s. Bd. IV unter Blei. — *Descloizit*, $VO_4(Pb,Zn)[Pb.OH]$. — Siehe Bd. IV unter Blei, ferner: Damour (*Ann. Chim. Phys.* [3] **41**, (1854) 72), Descloizeaux (*Ann. Chim. Phys.* [3] **41**, (1854) 78), J. L. Smith (*Sill. Am. J. Sci.* [2] **20**, (1855) 245), Zippe (*Wien. Akad. Ber.* **44**, (1861) I. 197), Tschermak (*Wien. Akad. Ber.* **44**, (1861) II. 157; *Pogg.* **117**, (1862) 349), Schrauf (*Pogg.* **116**, (1862) 355; *Wien. Akad. Ber.* **63**, (1871) I. 167), Kenngott (*Jahrb. Miner.* **1872**, 535), Frenzel (*Jahrb. Miner.* **1875**, 673), Rammelsberg (*Monatsber. Akad. Berlin* **1880**, 652), Websky (*Monatsber. Akad. Berlin* **1880**, 672), Silliman (*Sill. Am. J. Sci.* [3] **22**, (1881) 198), Brackebusch (*Jahrb. Miner.* **1885**, I. Ref. 204), Genth u. vom Rath (*Z. Kryst.* **10**, (1885) 458), Genth (*Proc. Amer. Phil. Soc.* **24**, (1887) 36), Hillebrand (*Sill. Am. J. Sci.* [3] **37**, (1889) 434; *J. B.* **1889**, 542). — *Dewalquit* s. Ardennit.

Endlichit ist ein stark arsenhaltiger Vanadinit, $[(As,V)O_4]_3ClPb_5$, von Lake Valley, Sierra Co. in New-Mexiko, Genth u. G. vom Rath (*Z. Kryst.* **10**, (1885) 458; *J. B.* **1885**, 2286), und von Hillsboro', New-Mexiko, V. Goldschmidt (*Z. Kryst.* **32**, (1900) 561; *C.-Bl.* **1900**, II. 349). — *Eosit* von Leadhills (Kristalle von „tiefmorgenroter“ Farbe) ist wahrscheinlich molybdänsaures und vanadinsaures Blei. Schrauf (*Wien. Akad. Ber.* **63**, (1871) I. 176; *Proc. R. S. London* **19**, (1870—1871) 451; *J. B.* **1871**, 1167). — *Eusynchit* benannten Fischer u. Nessler (*Ber. Verhandl. naturf. Ges. Freiburg i. B.* **1**, (1858) No. **3**, (1854) 33; *J. B.* **1855**, 964) ein Vanadinmineral von Hofsgrund bei Freiburg i. B., das als Blei- Zinkorthovanadat betrachtet wurde (s. Bd. IV unter Blei), wahrscheinlich aber wie der Aräoxen und der Dechenit mit Descloizit identisch ist. Groth (*Tabellarische Uebersicht der Mineralien*, 4. Aufl. (Braunschweig 1898) 89). — Ueber Eusynchit siehe noch: Brush (*Sill. Amer. J. Sci.* [2] **24**, (1857) 116), Czudnowicz (*Pogg.* **120**, (1863) 17); Rammelsberg (*Monatsber. Akad. Berlin* **1864**, 33).

Fritscheït ist ein Mineral, das dem Autunit gleicht, aber infolge eines Mangangehaltes rote Farbe besitzt; seine Zusammensetzung ist noch zweifelhaft, doch zeigt es die Reaktionen des U, V, Mn, P und H_2O. (*21-st Annual Report of the U. S. Geol. Survey* **1899—1900**. Part. VI. (Washington 1901) 314).

Kalkvolborthit s. Volborthit.

Lawrowit (Lawroffit) benannte Kokscharow (*Materialien zur Mineralogie Russlands* **4**, (1862) 281; **5**, (1866) 109; *Bull. Acad. St. Pétersbourg* **11**, (1867) 78) einen vanadinhaltigen Pyroxen von sehr schöner grüner Farbe von der Slüdianka am Baikalsee, der bis dahin als Vanadin-Augit bezeichnet wurde. Nach Hermann (*Bull. Soc. Imp. des Naturalistes de*

Moscou **42**, (1869) II. 234; *J. pr. Chem.* [2] **1**, (1870) 442) ist der Lawrowit „ein Diopsid, der durch einen Gehalt von 4.20 % untervanadsaurem Kalk schön grasgrün gefärbt wurde“.

Mottramit von Mottram St. Andrews in Cheshire ist ein dem Dihydrit und Erinit analoges Vanadat von Cu und Pb, $[VO_4]_2.(Cu,Pb)[Cu.OH]_4$ bzw. $5(Cu,Pb)O,V_2O_5,2H_2O$. Roscoe (*Proc. R. S. London* **25**, (1876—1877) 109; *Jahrb. Miner.* **1877**, 411); Rammelsberg (*Jahrb. Miner.* **1881**, II. Ref. 330); Silliman (*Chem. N.* **44**, (1881) 171).

Psittacinit ist ein wasserhaltiges Vanadat von Pb und Cu aus dem Silver Star District in Montana. Genth (*Sill. Am. J. Sci.* [3] **12**, (1876) 32; *J. B.* **1876**, 1258). Er ist wahrscheinlich identisch mit Descloizit.

Pucherit von Schneeberg ist das Wismutorthovanadat $BiVO_4$. Frenzel (*J. pr. Chem.* [2] **4**, (1871) 227, 361; *Jahrb. Min.* **1872**, 97, 514, 939; **1875**, 680; *J. B.* **1871**, 1168; **1875**, 1232); Websky (*Min. Mitth.* **1872**, 245; *J. B.* **1872**, 1129); Weisbach (*Jahrb. Miner.* **1880**, II. 113; *J. B.* **1880**, 1429). S. auch Rammelsberg (*Ztschr. d. geol. Ges.* **32**, (1880) 708).

Ramirit benannte de Leon (*La Ramirita, nueva especie mineral. Mexiko* 1885; s. Genth (*Proc. Amer. Phil. Soc. Philadelphia* **24**, (1887) 36) ein Vanadinmineral, das wahrscheinlich identisch mit Descloizit ist. Groth (*Tabellarische Uebersicht der Mineralien.* 4. Aufl. (Braunschweig 1898) 89). — *Roscoelith* ist ein dunkelgrüner oder bräunlicher Glimmer von El Dorado Co., Kalifornien, mit ca. 21 % V_2O_5. J. Blake (*Proc. California Acad.* **6**, (1875) 150; *Sill. Am. J. Sci.* [3] **12**, (1876) 31; *J. B.* **1876**, 1250); Genth (*Sill. Am. J. Sci.* [3] **12**, (1876) 32; *Jahrb. Miner.* **1876**, 932; *Proc. Amer. Phil. Soc.* **17**, (1877—78) 119; *Z. Kryst.* **2**, (1878) 8); Roscoe (*Proc. R. S. London* **25**, (1876—77) 109; *J. B.* **1876**, 1259). — Nach Hillebrand, Turner u. Clarke (*Sill. Am. J. Sci.* [4] **7**, (1899) 451; *C.-Bl.* **1899**, II. 222) hat ganz reiner Roscoelith — D^{20} nach dem Trocknen bei 100° 2.97 — folgende Zusammensetzung:

	SiO.	TiO_2	V_2O_3	Al_2O_3	FeO	MgO	K_2O	Na_2O	Li_2O	H_2O unter 280°	H_2O über 280°	Summe
1.	45.17	0.78	24.01	11.54	1.60	1.64	10.37	0.06	Spur	0.57	4.12	99.86
2.	45.88	—	24.39	11.73	1.63	1.66	10.53	—	—	—	4.18	100.00
3.	45.52	—	24.64	11.62	1.55	1.72	10.81	—	—	—	4.14	100.00

S. auch Hillebrand (*Bull. U. S. Geol. Survey* **167**, (1900) 70) und Hillebrand u. Ransome (*Sill. Am. J. Sci.* [4] **10**, (1900) 120; *C.-Bl.* **1900**, II. 987). Nach Groth (l. c.) kommt dem Roscoelith folgende Formel zu: $Si_{12}O_{36}(Al,V)_4(Mg,Fe)K_2H_8$.

Sulvanit von Burra in Südaustralien ist ein Kupfersulfovanadat von der Zusammensetzung $3Cu_2S,V_2S_5$. Goyder (*Trans. Proc. Rep. R. S. South Australia* **24**, (1900) 69; *C.-Bl.* **1900**, II. 814).

Tritochorit, Frenzel (*Min. Petr. Mitth.* [2] **3**, (1881) 504; [2] **4**, (1882) 97; *J. B.* **1880**, 1429; **1881**, 1375) ist ebenso wie das von Pisani (*Compt. rend.* **92**, (1881) 1292; *Z. Kryst.* **6**, (1882) 279) analysierte Blei- Kupfer-Vanadat von Laurium identisch mit Decloizit. Groth.

Vanadiolith ist ein vanadinhaltiges Silikat von dunkelgrüner Farbe, das zusammen mit Lawrowit vorkommt, nach Hermann (*Bull. Soc. Imp. des Naturalistes de Moscou* **42**, (1869) II. 234; *J. pr. Chem.* [2] **1**, (1870) 442) 44.85 % „Untervanadsäure“ ($V_2O_4,2V_2O_5$) enthält und aus 3 Molekülen Augit und 1 Mol. „untervanadsaurem Kalk“ besteht. — *Vanadin-Augit* s. Lawrowit. — *Vanadin-Bronzit* benannte Schafhäutl (*Gelehrte Anzeigen d. kgl. bayr. Akad. d. W. in München* **18**, (1844) 102, 817; *Berzelius' J. B.* **25**, (1843) 362) ein grobblättriges Silikat von Bracco im Steatitgebirge an der Küste von Genua, das angeblich 3.65 % „Vanadinoxyd“ VO (?) enthielt. — *Vanadin-Gummit* ist nach Hermann (*J. pr. Chem.* **76**, (1859) 320) ein Gummit, in dem ein Teil der Phosphorsäure durch V_2O_5 vertreten wird. — *Vanadinit* ist ein Bleichlorovanadat von der Zusammensetzung $(VO_4)_3.Pb_5.Cl$, bisweilen mit einem Gehalt an PO_4 oder AsO_4 bzw. an Pyromorphit $(PO_4)_3.Pb_5.Cl$ oder Mimetesit $(AsO_4)_3.Pb_5.Cl$. Das braune Bleierz von Zimapan, in dem Del Rio das Erythronium entdeckt hatte (s. S. 55) ist identisch mit Vanadinit. — Kristallform hexagonal pyramidal (pyramidal hemiëdrisch), isomorph mit Apatit, Pyromorphit und Mimetesit. Rose (*Pogg.* **29**, (1833) 455; *Berzelius' J. B.* **14**, (1833) 196); Rammelsberg (*Monatsber. Akad. Berlin* **1856**, 153; **1864**, 33; *J. B.* **1856**, 872; **1864**, 855); v. Kokscharow (*Materialien zur Mineralogie Russlands* **2**, (1854—1857) 370); H. Struve (*Verhandl. Mineral. Ges. St. Petersburg* **1857—1858**, 1; *J. B.* **1859**, 804); H. E. Roscoe (*Phil. Trans. R. S. London* **158**, (1868) 1; *Ann. Chem. Pharm. Suppl.* **6**, (1868) 77). Siehe ferner: A. Kenngott (*Pogg.* **99**, (1856) 95; *J. B.* **1856**, 873); Frenzel (*Jahrb. Min.* **1875**, 673; *J. B.* **1875**, 1232); M. Websky (*Monatsber. Akad Berlin* **1880**, 672; *Z. Kryst.* **5**, (1881) 542); Frenzel (*Min. Petr. Mitt.* [2] **3**, (1881) 504; *J. B.* **1880**, 1429); R. C. Hills (*Proc. Colorado Scient. Soc.* **3**, (1888—1890) 257); Heddle (*Greg u. Lettsom's British Mineralogy* **1858**, 409) beschreibt einen Kristall, dessen eine Hälfte aus Vanadinit, die andere aus Apatit besteht. — Ueber Aetzfiguren auf den Kristallflächen von Pyromorphit, Mimetesit und Vanadinit s. Baumhauer (*Jahrb. Min.* **1876**, 411; *J. B.* **1876**, 1258). — Ueber die Färbung des Vanadinites durch Chrom s. L. Wöhler u. K. v. Kraatz-Koschlau (*Min. Petr. Mitt.* [2] **18**, (1899) 447; *Z. Kryst.* **33**, (1900) 632).

Vanadinit wurde gefunden: in Argentinien im Staate Córdoba, Websky (*Monatsber. Akad. Berlin* **1880**, 799), Rammelsberg u. Doering (*Ztschr. dtsch. geol. Ges.* **32**, (1880) 708; *J. B.* **1880**, 1428) und in San Luis, Brackebusch, Rammelsberg, Doering u. Websky (*Bol. Acad. Nac. Cienc. Córdoba* **5**, (1883) 441; *Jahrb. Min.* **1885**, I. Ref. 204), Bodenbender (*J. prakt. Geol.* **9**, (1901) 52; *Z. Kryst.* **38**, (1904) 305). — In Arizona, B. Silliman (*Sill. Am. J. Sci.* [3] **22**, (1881) 198; *J. B.* **1881**, 1374); W. P. Blake (*Z. Kryst.* **6**, (1882) 522), F. H. Blake (*Sill. Am. J. Sci.* [3] **28**, (1884) 145; *J. B.* **1884**, 1941); S. L. Penfield (*Sill. Am. J. Sci.* [3] **32**, (1886) 441; *Z. Kryst.* **12**, (1887) 633), F. A. Genth (*Proc. Am. Phil. Soc.* **24**, (1887) 36; *C.-Bl.* **1887**, 815); W. B. Smith (*Proc. Colorado Scient. Soc.* **2**, III. (1887) 161; *Z. Kryst.* **17**, (1890) 416), V. v. Zepharovich (*Lotos* **1889**; *Z. Kryst.* **20**, (1892) 292). — In Bena de Padru bei Ozieri (Sadinien), D. Lovisato (*Atti R. Accad. Lincei* **300**, (1903) [5] *Rdcti.* **12**, I. 2° Sem. 81; *C.-Bl.* **1903**, II. 801; *Atti R. Accad. Lincei* **301**, (1904) [5] **13**, II. 43; *C.-Bl.* **1904**, II. 843). — In Beresow im Ural, G. Rose (*Pogg.* **29**, (1833) 455; *Berzelius' J. B.* **14**, (1833) 196); v. Kokscharow (*Materialien zur Mineralogie Russlands* **2**, (1854—1857) 370); H. Struve (*Materialien zur Mineralogie Russlands* **3**, (1858) 44; *J. B.* **1859**, 804). — In Bölet in Schweden, G. Nordenström (*Geol. För. Stockholm Förhandl.* **4**, (1878—1879) 209; *Z. Kryst.* **4**, (1880) 525), Th. Nordström (*Geol. För. Stockholm Förhandl.* **4**, (1878—1879) 267; *J. B.* **1879**, 1203). — Am Galmeikogel bei Annaberg, Nieder-Oesterreich, K. A. Redlich (*Min. Petr. Mitt.* [2] **17**, (1898) 518; *Z. Kryst.* **32**, (1900) 182). — In Hillsboro', New Mexiko, V. Goldschmidt (*Z. Kryst.* **32**, (1900) 561; *C.-Bl.* **1900**, II. 349). — In Lake Valley, Sierra Co., New Mexiko, F. A. Genth u. G. vom Rath (*Proc. Am. Phil. Soc.* **22**, (1885) 363; *J. B.* **1885**, 2286). — In Leadhills, N. Collie (*J. Chem. Soc. London* **55**, (1889) 91; *J. B.* **1889**, 520). — Am Obir in Kärnthen, J. A. Canaval (*Jahrb. Naturhist. Landesmus. Kärnthen* **3**, (1854) 171; *J. B.* **1855**, 963); A. Kenngott (*Uebersicht der Resultate mineralog. Forschungen* **1854**, 48); Rammelsberg (*Monatsb. Akad. Berlin* **1856**, 153); J. Schabus (*Pogg.* **100**, (1857) 297; *J. B.* **1856**, 873); C. Vrba (*Z. Kryst.* **4**, (1880) 353; *J. B.* **1880**, 1429). Ueber eine rote Varietät des Vanadinits von der Obir s. V. v. Zepharovich (*Lotos* **1876**, 6; *J. B.* **1876**, 1258). — In Süd-Afrika, Story-Maskelyne u. Flight (*J. Chem. Soc. London* [2] **10**, (1872) 1053; *J. B.* **1872**, 1129). — In Wanlockhead, Schottland, J. F. W. Johnston (*Edinb. Journ. Sci.* [2] **5**, (1831) 166; *Berzelius' J. B.* **12**, (1831) 97 u. 171); E. Cohen (*Jahrb. Min.* **1879**, 895); F. A. Genth (*Proc. Am. Phil. Soc.* **23**, (1886) 46; *J. B.* **1885**, 2286). — In Waratah in Tasmanien, W. F. Petterd (*Z. Kryst.* **32**, (1900) 301). — In West-Australien, P. Krusch (*Z. prakt. Geol.* **9**, (1901) 215; *Z. Kryst.* **38**, (1904) 302). — In Wheatley Mine, Pennsylvanien, J. Lawrence Smith (*Sill. Am. J. Sci.* [2] **19**, (1855) 127; [2] **20**, (1855) 245; *J. B.* **1855**, 963). — In Wicklow in Irland, Thomson *Jahrb. Min* **1837**, 322). — In Zimapan in Mexiko, s. S. 55.

Ueber die Darstellung künstlichen Vanadinites s. H. E. Roscoe (*Phil. Trans. R. S. London* **160**, (1870) 317; *Ann. Chem. Pharm. Suppl.* **8**, (1872) 95); Hautefeuille (*Compt. rend.* **77**, (1873) 896; *J. B.* **1873**, 279); Ditte (*Compt. rend.* **96**, (1883) 846, 1048; *J. B.* **1883**, 417, 1867).

Vanadinocker ist ein gelbliches erdiges Pulver, das J. E. Teschemacher (*Sill. Am. J.* [2] **11**, (1851) 233; *J. B.* **1851**, 764) auch dem gediegenen Kupfer von der Cliff-mine am Lake Superior beobachtete, und das angeblich aus Vanadinsäure besteht. In Verbindung mit Kieselsäure fand Teschemacher Vanadin auch in einer schokoladefarbenen Erde von Isle Royale. [Phipson (*J. chem. Soc. London* [2] **1**, (1863) 244; *J. B.* **1863**, 219 u. 861) bezeichnete mit Vanadinocker einen Eisenocker, der 1.90 % V_2O_5 enthielt.] — Zippe's rhombischer *Vanadit* von Kappel in Kärnthen (*Sitz.-Ber. Akad. Wien, Math.-natw. Cl.* **44**, (1861) I. 197; *J. B.* **1861**, 1020), Tschermak (*Sitz.-Ber. Akad. Wien, Math.-natw. Cl.* **44**, (1861) II. 157; *J. B.* **1861**, 1021) ist nach A. Schrauf (*Pogg.* **116**, (1862) 355; *J. B.* **1862**, 754; *Sitz.-Ber. Akad. Wien, Math.-natw. Cl.* **63**, (1871) I. 167; *J. B.* **1871**, 1168) identisch mit Descloizit. Siehe dazu noch: Tschermak (*Pogg.* **117**, (1862) 349; *J. B.* **1862**, 754). — *Volborthit* benannte H. Hess (*Bull. Scient. Acad. St. Pétersbourg* **4**, (1838) 21; *Berzelius' J. B.* **19**, (1838) 294) ein wasserhaltiges Vanadat von Cu, Ca und Ba von Syssersk und Woskressensk in Rußland. (*L'Institut* **12**, (1844) Nr. 525, 28; *Berzelius' J. B.* **25**, (1844) 333); Planer (*Erman's Archiv f. wissenschaftl. Kunde von Russland* **8**, (1850) 135; *Jahrb. Min.* **1850**, 220); F. A. Genth (*Proc. Am. Phil. Soc.* **17**, (1877—1878) 119; *J. B.* **1878**, 1227); Rammelsberg u. Doering (*Ztschr. dtsch. geol. Ges.* **32**, (1880) 708; *J. B.* **1880**, 1428). Eine abweichende Zusammensetzung hat der Kalkvolborthit Credner's (*Jahrb. Min.* **1847**, 1; *J. B.* **1847—48**, 1213) von Friedrichsrode im Thüringer Wald.

Allgemeines über das natürliche Vorkommen von Vanadaten: Czudnowicz (*Pogg.* **120**, (1863) 17); Roscoe (*Phil. Trans. R. S. London* **158**, (1868) 1; **160**, (1870) 317); Rammelsberg (*Monatsber. Akad. Berlin* **1864**, 33; *Ber.* **1**, (1868) 158; *Monatsber. Akad. Berlin* **1880**, 652; *C.-Bl.* **1865**, 23; **1868**, 652; *J. B.* **1880**, 1427). — Ueber das Vorkommen der natürlichen Vanadate in Südamerika: Domeyko (*Ann. des Mines* [7] **19**, (1881) 333); Brakebusch, Rammelsberg, Doering u. Websky (*Bol. Acad. Nac. Cienc. Córdoba* **5**, (1883) 441; *Jahrb. Min.* **1885**, I. Ref. 204). — Ueber die Bildung der Vanadinmineralien in der Natur:

DIEULAFAIT (*Revue Scient.* [3] **5**, (1883) Nr. 20, 613); J. H. L. VOGT (*Z. pr. Geol.* **1898**, 325; **1899**, 274); DITTE (*Compt. rend.* **138**, (1904) 1303).

β) Mineralien, in denen Vanadin als akzessorischer Bestandteil beobachtet wurde:

Amphibol, s. HILLEBRAND's auf S. 60 zitierte Abhandlung.

Beauxit. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **61**, (1861) 309; *J. B.* **1861**, 980), DIEULAFAIT (*Compt. rend.* **93**, (1881) 804; *J. B.* **1881**, 1363), L'HÔTE (*Ann. Chim. Phys.* [6] **22**, (1891) 409; *J. B.* **1891**, 2502).

Cerit von Batnas enthält nach SAINTE-CLAIRE DEVILLE Spuren von Vanadin (*Ann. Chim. Phys.* [3] **61**, (1861) 342; *J. B.* **1861**, 977 u. 1006).

Delvauxit $(PO_4)_2Fe_4(OH)_6.17H_2O$, nach A. JORISSEN (*Ann. Soc. Géolog. Belgique* **6**, (1878—1879) 39).

Ehlit $(PO_4)_2Cu(Cu.OH)_4.H_2O$, C. BERGEMANN (*Jahrb. Min.* **1858**, 191; *J. B.* **1858**, 726), enthält 7.34% V_2O_5.

Glimmer (*Biotit, Phlogopit*) s. *Roscoelit* (S. 57) sowie die auf S. 60 zitierten Abhandlungen HILLEBRAND's. — *Granat* von Magnet Cove, Arkansas, GEO. A. KOENIG (*Proc. Acad. Nat. Sci. Philadelphia* **1876**, 36).

Hydrophil von Schweden enthält 0.115% V_2O_5. SVANBERG (*Kongl. Vet.-Acad. Handl.* **1839**, 184); *Berzelius' J. B.* **20**, (1839) 215).

Konichalcit $(As,P,v)O_4(Cu,Ca)[Cu.OH].{}^1/_4H_2O$ aus Hinojosa de Cordova en Andalucia enthält nach BREITHAUPT u. F. W. FRITZSCHE 1.78% V_2O_5 (*Pogg.* **77**, (1849) 139; *J. B.* **1849**, 771). — *Kryolith* enthält nach H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **61**, (1861) 309; *J. B.* **1861**, 980) 0.00018 g V_2O_5 in 1 g.

Limonit, *Magnetit* usw. s. unter Eisenerzen S. 60.

Mimetesit und *Pyromorphit* von Chile, DOMEYKO (*Ann. Min.* [4] **14**, (1848) 145; *J. B.* **1847** u. **1848**, 1213), von Beresowsk, STRUVE (KOKSCHAROW, *Materialien zur Mineralogie Russlands* **3**, (1858) 42; *J. B.* **1859**, 804), Mimetesit von Arizona, W. P. BLAKE (*Mining and Scient. Press.* **1881**, 13. Aug.; *Z. Kryst.* **6**, (1882) 522). Vgl. auch die Angaben unter Endlichit und Vanadinit S. 56 u. 57.

Das hyacinthrote *Pechuran* von Johanngeorgenstadt, C. KERSTEN (*J. pr. Chem.* **29**, (1843) 333; *Berzelius' J. B.* **24**, (1843) 307). — *Psilomelan* aus der Umgebung von Gießen, C. HUBER (*Ann. Chem. Pharm.* **130**, (1864) 365; *J. B.* **1863**, 861), von Salm-Château in Belgien, LASPEYRES (*J. pr. Chem.* [2] **13**, (1876) 26), *Crednerit* und *Psilomelan* von Ilmenau, SCHEFFLER (*Rammelsberg's Mineralchemie* **1860**, 179 u. 181), *Pyrolusit*, NAUMANN (*Mineralogie* **1874**. 559).

Rutil enthält 0.323% V_2O_5, SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **61** (1861) 342; *J. B.* **1861**, 977 u. 1006), von St. Yrieux bei Limoges und von Kragerö in Norwegen, VON DER PFORDTEN (*Ann. Chem. Pharm.* **237**, (1887) 202; *J. B.* **1886**, 449). B. HASSELBERG (*Bih. Kgl. Sv. Vet.-Akad. Handl.* 22, (1897) I, Nr. 7; **23**, (1897) I, Nr. 3; *C.-Bl.* **1897**, II, 712; **1898**, II, 1068) hat bei der Untersuchung von Rutil aus 12 verschiedenen Fundorten Europas und Amerikas spektroskopisch in 11 Fällen V nachgewiesen. A. E. NORDENSKIÖLD hat das Resultat durch chemische Analysen bestätigt. S. auch W. B. GILES (*Chem. N.* **76**, (1897) 137; *C.-Bl.* **1897**, II, 1111) und HASSELBERG (*Oefvers. K. Vet.-Akad. Förhandl.* **56**, (1899) 131).

Schorlomit von Magnet Cove, Arkansas, G. A. KOENIG (*Proc. Acad. Nat. Sci. Philadelphia* **1876**, 36). — *Serpentin* von Zöblitz enthält nach FICINUS (*J. pr. Chem.* **29**, (1843) 491) Vanadin; nach A. VOGEL jun. (*J. pr. Chem.* **30**, (1843) 474) rührt dagegen die grüne Farbe der Serpentine von Chrom her.

Uraninit (*Uranpecherz*), WÖHLER (*Pogg.* **54**, (1841) 600); SVANBERG (*Berzelius' J. B.* **22**, (1841) 202). Nach FICINUS (*J. pr. Chem.* **26**, (1842) 35) ist das V in unreinem Uranpecherz als Calciumvanadat enthalten, welches das Uranpecherz in ziegelroten, stark glänzenden blättrigen Trummen durchzieht. In der Pechblende von Johanngeorgenstadt in Sachsen, KERSTEN (*J. pr. Chem.* **29**, (1843) 333), von Joachimsthal in Böhmen, PATERA (*Dingl. Pol. J.* **141**, (1856) 372; *J. B.* **1856**, 380), HAUER (*Wien. Akad. Ber.* **20**, (1856) 37). Vanadin findet sich auch in dem aus Uraninit dargestellten käuflichen Uranoxyd. C. GIESEKE (*Arch. Pharm.* [2] **69**, (1852) 150), H. C. BOLTON (*Am. Chemist* **5**, (1874—1875) 363; *C.-Bl.* **1876**, 809). L. L'HÔTE (*Ann. Chim. Phys.* [6] **22**, (1891) 409; *Ber.* **24**, (1891) *Ref.* 350) fand in 1 kg Uranpecherz aus Böhmen 1.620 bis 1.400 g V_2O_5.

Wolframit, EDGAR F. SMITH u. F. F. EXNER (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 573; *C.-Bl.* **1902**, II, 425). — *Wulfenit* (*Gelbbleierz*). — Roter amerikanischer Wulfenit enthielt 1.28% V_2O_5. J. LAWRENCE SMITH (*Sill. Am. J.* [2] **20**, (1855) 245; *J. B.* **1855**, 963). — Im Gelbbleierz von Bleiberg in Kärnthen, WÖHLER (*Ann. Chem. Pharm.* **102**, (1857) 383; *J. B.* **1857**, 199), CZUDNOWICZ (*Pogg.* **120**, (1863) 17), RAMMELSBERG (*Monatsber. Akad. Berlin* **1864**, 33). Siehe auch unter Eosit. S. 56.

γ) Gesteine, Erze, Thone. — Vanadin findet sich in oberhessischen Basalten, im Nephelindolerit des Vogelsberges, im Trachydolerit von Londorf und im Basalt von Gießen,

in letzterem zu 0.012% V_2O_5. Th. Engelbach (*Ann. Chem. Pharm.* **135**, (1865) 123); *J. B.* **1865**, 219). — Im Trapp von Wichlow, von les Géants und von Vicentin (Italien), R. Apjohn (*Chem. N.* **26**, (1872) 183; *J. B.* **1872**, 916), Sonstadt (*Chem. N.* **26**, (1872) 214). — Im Basalt aus der Umgebung von Clermont-Ferrand, V. Roussel (*Compt. rend.* **77**, (1873) 1102; *C.-Bl.* **1873**, 776), in Basalt von Neu-Süd-Wales zu 0.06%, Mingaye (*J. Chem. Soc. London* **86**, (1904) II, 420). — Auf das weitverbreitete Vorkommen des Vanadins und Phosphors in Gesteinen überhaupt machte zuerst A. A. Hayes (*Proc. Am. Acad. Boston* **10**, (1874—1875) 294; *J. B.* **1875**, 934) aufmerksam.

E. Bechi (*Atti R. Accad. Lincei* **276**, (1878—1879) [3] **3**, 403; *J. B.* **1880**, 1492) wies Spuren von Vanadin und Bor in vielen italienischen Gesteinen (Kalkstein, Travertin, Basalt, Sandstein) nach. — L. Ricciardi (*Atti Accad. Gioenia Catania* [3] **17**, (1883) 161; *J. B.* **1883**, 1826) fand Vanadin in einigen italienischen Laven und älteren vulkanischen Gesteinen und zwar in folgenden Mengen:

Vesuvlava vom Jahre	1868 : 0.0063% V_2O_6;	Aetnalava vom Jahre	1669 : 0.0102% V_2O_3.
„ „ „	1871 : 0.0075 „ „	„ „ „	1879 : 0.0034 „ „
„ „ „	1872 : 0.013 „ „	Basalt von Pachino (Sicilien):	0.006% V_2O_3.
Vesuvasche „ „	1872 : 0.0105 „ „	„ von den Cyclopeninseln:	0.0084% „
Vesuvlava „ „	1881 : 0.0081 „ „		

W. F. Hillebrand (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 461; *Sill. Am. J. Sci.* [4] **6**, (1898) 209; *C.-Bl.* **1898**, II, 381; **1899**, I, 449) hat eine große Anzahl der verschiedensten Gesteine aus dem Gebiete der Vereinigten Staaten auf ihren Gehalt an V untersucht. Er fand, daß das Vanadin weit verbreitet ist und in den mehr basischen (kieselsäureärmeren) Eruptiv- und metamorphen Gesteinen in Mengen von bis zu 0.08% V_2O_3 oder mehr vorkommt, daß es jedoch in den kieselsäurereichen Gesteinen ganz oder fast ganz fehlt. Wahrscheinlich sind die schweren Eisenaluminiumsilikate — Biotite, Pyroxene, Amphibole — die Träger des Vanadins. Nach H. W. Turner, W. F. Hillebrand, H. N. Stokes u. W. Valentine (*Sill. Am. J. Sci.* [4] **7**, (1899) 294; *C.-Bl.* **1899**, I, 1218) enthalten gesteinsbildende Biotite und Amphibole 0.012 bis 0.127% V_2O_3. Hillebrand nimmt an, daß das Vanadin in den Eruptiv- und einigen metamorphen Gesteinen, welche keinem oder nur einem geringen Oxydationsprozeß unterworfen waren, als V_2O_3 (als isomorpher Vertreter des Al_2O_3,Fe_2O_3 usw.) enthalten ist, während es bei Sandstein, Thon oder Kalkstein, die mehr oder weniger bestimmt sekundären Ursprungs sind, als V_2O_5 auftritt. In Kalk- und Sandstein fand Hillebrand nur ganz geringe Mengen Vanadin. — Siehe hierzu J. H. L. Vogt (*Z. pr. Geol.* **1898**, 325; **1899**, 274; *C.-Bl.* **1899**, II, 783).

W. F. Hillebrand u. F. L. Ransome (*Sill. Am. J. Sci.* [4] **10**, (1900) 120; *C.-Bl.* **1900**, II, 987) untersuchten die V, Ur und K enthaltende Imprägnation eines Sandsteines aus dem westlichen Colorado, die von Friedel u. Cumenge (s. S. 56) als Carnotit bezeichnet wurde, und fanden, daß das V darin sowohl fünfwertig mit Ur vereinigt, als auch dreiwertig in einem Silikat enthalten ist. Das grüne Bindemittel mancher Sandsteine bei Placerville, Colorado, ist ein kryptokristallines Al-V-K-Silikat, welches dem Roscoelith (s. S. 57) ähnelt, aber Al_2O_3 und V_2O_3 im umgekehrten Verhältnis enthält. Es beträgt bisweilen 25% des Sandsteines und enthält nahezu 13% V_2O_3, so daß dieses im Höchstfalle 3.5% des Sandsteines bildet.

Vanadin findet sich im *Thon* von Gentilly, Beauvallet (*Compt. rend.* **49**, (1859) 301; *J. B.* **1859**, 177), in den Thonen von Forges-les Eaux und von Dreux, Terreil (*Compt. rend.* **51**, (1860) 94; *J. B.* **1860**, 164), im Thon von London zu 0.02 bis 0.06%, im Gaultthon von Sussex zu 0.06 bis 0.07, in einem weißen Thon von Belgien zu 0.03% V_2O_5, Phipson (*Chem. N.* **7**, (1863) 210; *J. B.* **1863**, 861), in einem Thon der Keuperformation auf Bornholm, Forchhammer (*Overs. D. Vid. Selsk. Skr.* **1864**, 88), in dem ziegelroten, die Manganerzlagerstätten der Lindener Mark bei Gießen unmittelbar bedeckenden Thon. Huber (*Ann. Chem. Pharm.* **130**, (1864) 365; *J. B.* **1863**, 861). — Im Braunkohlenthon, H. Seger (*Thonindustrie-Zeitung* **1**, (1877) 367, 423); s. auch Stolba (*Berg- u. Hüttenm.-Ztg.* **55**, (1896) 325; *C.-Bl.* **1897**, I, 121), in weißem Thon von Neu-Süd-Wales zu 0.08% V_2O_5, J. C. H. Mingaye (*J. Chem. Soc. London* **86**, (1904) II, 420). — Nach Dieulafait (*Compt. rend.* **93**, (1881) 804; *J. B.* **1881**, 1363) rührt der Gehalt der Thone an Vanadin von den primären Gesteinen her, durch deren Verwitterung jene entstanden. (S. auch unter Beauxit, S. 59.)

Zusammen mit Titan findet sich Vanadin weit verbreitet in *primären Eisenerzen* (Magnetit). — Amerikanische Magneteisensteine enthalten fast stets Vanadin, am reichlichsten die titanreichen Sorten. J. Walz (*Am. Chemist* **6**, (1875—1876) 453; *J. B.* **1876**, 272 u. 1004). — Die von F. J. Pope (*Berg- u. Hüttenm.-Ztg.* **58**, (1899) 556; *C.-Bl.* **1900**, I, 56) untersuchten Magnetite enthielten alle neben Titan V; der Gehalt schwankte zwischen 0.23 und 0.63% V_2O_5. Der Vanadingehalt bildet einen konstituierenden Bestandteil der titanhaltigen Erze; es besteht das Verhältnis $1V_2O_5$ auf $28TiO_2$. — Ueber den Vanadingehalt der uralischen Magnetite s. *Berg- u. Hüttenm.-Ztg.* **57**, (1898) 92

Auch die *sekundären Eisenerze* (Bohnerze, Brauneisenstein, Limonit usw.) sind fast ausnahmslos vernadinhaltig. — Vanadinhaltig sind: das Eisenerz von Taberg, Sefström

(*Pogg.* **21**, (1831) 43), welches 0.12 % V_2O_5 enthält, SVANBERG (*Kongl. Sv. Vet. Acad. Handl.* **1839**, 188; *Berzelius' J. B.* **20**, (1839) 216), Bohnerze von Steinlade und Haverloh am Harz (0.2 % V_2O_5, BODEMANN, 0.1 % CZUDNOWICZ), BODEMANN (*Pogg.* **55**, (1842) 633; *Berzelius' J. B.* **23**, (1842) 120), Eisenerz aus der Gegend von Tumnitz in Oberschlesien, SCHULTZ (*C.-Bl.* **1842**, 372), Eisenstein von Maxen bei Pirna, KERSTEN (*Pogg.* **59**, (1843) 121), Eisenstein von Eschwege und württembergische Bohnerze von der Hardt, A. MÜLLER (*J. pr. Chem.* **57**, (1852) 124; *Ann. Chem. Pharm.* **86**, (1853) 127; *J. B.* **1852**, 376; **1853**, 358), sächsische Brauneisenerze und Bohnerze, PHIPSON, Sphärosiderit vom Venusberge bei Bonn, BÖDEKER (*Ann. Pharm.* **94**, (1855) 355; *J. B.* **1855**, 975), Eisenerz von Staffordshire, J. DECK (*Chem. Gaz.* **6**, (1848) 298; *J. B.* **1847** u. **1848**, 413), thoniges Eisenerz von Arles und Toulon, SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Compt. rend.* **49**, (1859) 210; *J. B.* **1859**, 879), Bohnerz aus der Grube „Bartelszeche" bei Salzgitter, BÖTTGER (*J. pr. Chem.* **90**, (1863) 33), oolithische Erze von Westbury in Wiltshire, RILEY (*J. Chem. Soc. London* [2] **2**, (1864) 21; *J. B.* **1864**, 232), irländisches Eisenerz, HODGES (*Chem. N.* **26**, (1872) 238; *J. B.* **1872**, 267), permisches Eisenerz, FRITZSCHE (*Petersb. Acad. Bull.* **9**, (1851) 195; *J. B.* **1851**, 350). — BÖTTGER (*J. B. phys. Ver. Frankfurt a. M.* **1871** u. **1872**, 18; *Chem. C.-Bl.* **1873**, 514) fand alle Bohnerze ausnahmslos vanadinhaltig. — Nach CH. M. STILLWELL (*Am. Chemist* **7**, (1876—1877) 41; *J. B.* **1876**, 272) enthalten von den amerikanischen Hämatiten und anderen sekundären Eisenerzen besonders die titanhaltigen Vanadin. Siehe ferner: PHIPSON (*Compt. rend.* **57**, (1863) 152; *J. B.* **1863**, 219 u. 861); A. TERREIL (*Compt. rend.* **84**, (1877) 497); L. L'HÔTE (*Ann. Chim. Phys.* [6] **22**, (1891) 409); F. W. DAW (*Chem. N.* **76**, (1897) 145).

δ) *Kohlen.* — Die Asche eines bei San Rafael in der Provinz Mendoza, Argentinien, gefundenen Lignits, die 0.63 % der Kohle betrug, enthielt 38.22 % V_2O_5. J. KYLE (*Chem. N.* **66**, (1892) 211; *C.-Bl.* **1892**, II. 937); wohl denselben Ursprung hatte die Kohle, die A. MOURLOT (*Compt. rend.* **117**, (1893) 546; *C.-Bl.* **1893**, II, 1102) untersuchte; diese enthielt nämlich 0.63 % Asche mit 38.5 % V_2O_5. S. ferner *Berg- u. Hüttenm.-Ztg.* **53**, (1894) 358. — Nach TORRICO Y MECA (*Boletin de minas* 31. Dez. 1894; *Berg- u. Hüttenm.-Ztg.* **54**, (1895) 361) hatte die Kohle eines mächtigen Lagers von Yauli in Peru 1.2 % Asche, während letztere 38 % V_2O_5 enthielt. Aus der Asche von 2 t Kohle wurden 8 kg V_2O_5 erhalten, das sehr rein war (97.6-%ig). — CH. BASKERVILLE (*J. Am. Chem. Soc.* **21**, (1899) 706; *J. Chem. Soc. London* **76**, (1899) II, 666) hat kleine Mengen V, Cr und Ti in den Aschen von drei verschiedenen Proben von Braunkohle von Hyde Swamps, Nord-Karolina, gefunden. — Kohle von Neu Süd-Wales enthielt im Maximum 0.12 % V_2O_5. J. MINGAYE (*J. Chem. Soc. London* **86**, (1904) II. 420). — A. JORISSEN (*Bull. Acad. roy. Belgique* **1905**, 178; *C.-Bl.* **1905**, II, 205) hat in dem Ruß und Staub von Feuerungsanlagen, die mit Steinkohle aus dem Kohlenlager von La Haye bei Lüttich arbeiteten Cr und V nachgewiesen und dann in der Kohle selbst gefunden.

ε) *Pflanzen.* — DEMARÇAY (*Compt. rend.* **130**, (1900) 91; *C.-Bl.* **1900**, I, 400) hat in der Asche der Fichte, Weinrebe, Eiche, Pappel, Weißbuche und Weißtanne spektroskopisch Vanadin nachgewiesen. — Schon früher hatte A. v. WACHTEL (*Rep. anal. Chem.* **1883**, 170; *J. B.* **1883**, 1577) in der käuflichen Rübenpottasche und E. O. v. LIPPMANN (*Ber. dtsch. chem. Ges.* **21**, (1888) 3492) in den Schlempekohlen V gefunden.

ζ) *Wasser.* — In natürlichen Wässern wurde V nachgewiesen von A. A. HAYES (*Proc. Am. Acad. Boston* **10**, (1874—1875) 298) und von G. WITZ u. F. OSMOND (*Bull. Soc. Chim. Paris* [2] **45**, (1886) 309; *Z. anal. Chem.* **30**, (1891) 611).

η) *Technische Produkte.* — Bei seiner ungeheuer weiten Verbreitung gelangt das Vanadin in verschiedene technische Produkte. Es findet sich:

a) *im Eisen, in Hochofenschlacken usw.* — Im Roheisen, Stangeneisen sowie in der Frischschlacke von Taberg durch SEFSTRÖM entdeckt (s. S. 55). — Im kupferigen Roheisen und im Schwarzkupfer von Perm. J. FRITZSCHE (*Bull. Acad. St. Pétersb.* **9**, (1851) 196; *J. B.* **1851**, 350). — Nach A. MÜLLER (*Ann. Pharm.* **86**, (1853) 127; *J. B.* **1853**, 720) geht beim Verhüten von vanadinhaltigen Erzen eine kleine Menge des Vanadins in die Frischschlacke, die größere in das Stabeisen über. — Im Roheisen von Westburg in Wiltshire, RILEY (*Chem. N.* **8**, (1863) 261 u. 277; *J. B.* **1864**, 232). — Ueber den Vanadingehalt des Eisens s. noch A. TERREIL (*Compt. rend.* **84**, (1877) 497.) — In einer Hochofenschlacke von Vordernberg in Steiermark, SCHRÖTTER (*Pogg.* **46**, (1839) 311; *Berzelius' J. B.* **20**, (1839) 245); KERSTEN (*Pogg.* **59**, (1843) 121). — In der Eisenfrischschlacke von Staffordshire, J. DECK (*Chem. Gaz.* **6**, (1848) 298; *J. B.* **1847** u. **1848**, 413). — Die basischen Schlacken von Le Creuzot enthalten nach WITZ u. OSMOND (*Compt. rend.* **95**, (1882) 42; *J. B.* **1882**, 1381) 1.92 % V_2O_5; die jährlich in diesem Etablissement allein produzierten Schlacken enthalten ungefähr 60000 kg Vanadin. — Ueber das Vorkommen von V im luxemburgischen Hochofenbetriebe s. L. BLUM (*Stahl und Eisen* **20**, (1900) 393; *C.-Bl.* **1900**, I, 1155). Nach BLUM enthält die Schlackenkruste eines aus luxemburger Minetten erblasenen manganfreien Roheisens 2.56 % V_2O_5.

b) *in Kupfererzen und den aus ihnen gewonnenen Hüttenprodukten.* — Im Kupfer-

schiefer von Mansfeld, Sangerhausen und Richelsdorf, in den daraus gewonnenen blauen und schwarzen Schlacken und im Garkupfer. KERSTEN (*Pogg.* **51**, (1840) 539; **53**, (1841) 385). — Im Kupfersandstein und Kupfererzen des permschen Systems; das aus letzteren Erzen erblasene Schwarzkupfer enthält 1.2 %, die Schlacken enthalten 1.3 bis 1.57 % V_2O_5. SCHUBIN (bes FRITZSCHE), PLANER (*Jahrb. Min.* **1850**, 220); CZUDNOWICZ. — In den kupferhaltigen Schichten des unteren Keupersandsteins von Alderley und Mottram St. Andrews in Cheshire. ROSCOE.

c) *In Thonwaren.* — Gelbe und grüne Ausschläge an Verblendsteinfaçaden werden durch den Vanadingehalt des Thones hervorgerufen. H. SEGER (*Thonind.-Ztg.* **1**, (1877) 367 u. 423). — Die salzigen Ausblühungen, welche sich bisweilen auf frisch verwendeten Ziegeln zeigen, bestehen neben Na_2SO_4, sehr wenig K_2SO_4, geringen Mengen von Ca-Mg-Salzen und Chloriden von Alkalien aus Natriumvanadat, $Na_2O.3V_2O_5$, in Mengen von bis 30 % V_2O_5 herab. STOLBA (*Berg- u. Hüttenm.-Ztg.* **55**, (1896) 325; *C.-Bl.* **1897**, I, 121). — Nach MINGAYE (*J. Chem. Soc. London* **86**, (1904) II, 420) werden Backsteine, die aus einem weißen vanadinhaltigen Thon gefertigt sind (s. S. 60), gelblichgrün und rot, wenn sie der Witterung ausgesetzt werden. Die färbende Substanz der Flecken ist in W. l. und besteht hauptsächlich aus Kaliumvanadat.

d) *Im Aetznatron, Aetzkali, sowie in Sodalauge.n.* — In Sodamutterlaugen in Gestalt eines vanadinhaltigen Natriumfluorphosphates beobachtet von RAMMELSBERG (*Monatsber. Akad. Berlin* **1864**, 681; *J. B.* **1864**, 185), A. BAUMGARTEN (*Inaug.-Diss. über das Vorkommen des Vanadins in dem Aetznatron des Handels, Göttingen* **1865**, *J. B.* **1865**, 219); T. E. THORPE (*J. Chem. Soc. London* [2] **10**, (1872) 1053; *J. B.* **1872**, 1129) und A. SCHEURER-KESTNER (*Bull. Soc. Chim. Paris* [2] **39**, (1883) 412; *C.-Bl.* **1883**, 392). — ED. DONATH (*Dingl. Pol. J.* **235**, (1880) 407; **240**, (1881) 318; *C.-Bl.* **1880**, 226; *J. B.* **1881**, 1261) fand V (und As) im käuflichen Aetznatron, ebenso H. L. ROBINSON (*Chem. N.* **70**, (1894) 199; *C.-Bl.* **1894**, II, 940), EDGAR F. SMITH (*Chem. N.* **61**, (1890) 20; *J. B.* **1890**, 2681) im Aetzkali. — [Ueber den Einfluß des Vanadins auf die Sodatitration s. *Z. anal. Chem.* **25**, (1886) 186; *J. B.* **1886**, 1927).

ϑ) In der Sonne und in Meteoriten. — Nach J. N. LOCKYER (*Proc. R. S. London* **27**, (1878) 49, 279; *J. B.* **1878**, 185) ist V wahrscheinlich in der Sonne enthalten; nach HUTCHINS u. HOLDEN (*Phil. Mag.* [5] **24**, (1887) 325; *J. B.* **1887**, 343) kann eine Entscheidung über das Vorkommen von V in der Sonne bei der großen Anzahl der Linien (s. unter Spektrum, S. 67) wegen möglicher Koinzidenzen nicht getroffen werden.

V findet sich im Meteorstein von Adare (Limerick). APJOHN (*J. Chem. Soc.* [2] **12**, (1874) 104; *J. B.* **1874**, 997, 1340 u. 1345). — Von 31 untersuchten Meteoriten enthielten alle die vom Steintypus kleine Mengen von V; von den Meteoreisen enthielt nur eines V und auch nur in sehr geringer Menge. Dies scheint auf einen verschiedenen Ursprung der Meteorsteine und der Meteoreisen hinzudeuten. B. HASSELBERG (*J. Chem. Soc.* **80**, (1901) II, 251). In den Meteoreisen von Nejed und Obernkirchen konnte HASSELBERG im Gegensatz zu LOCKYER (*Phil. Trans. R. S. London* **185**, (1894) II, 1023) kein V nachweisen.

C. *Darstellung.* I. *Darstellung des reinen Metalls.* 1. *Durch Reduktion von Vanado- oder Vanadichlorid, VCl_2 oder VCl_3, im Wasserstoffstrom bei Rotglut.* — ROSCOE (*Phil. Trans. R. S. London* **159**, (1869) 679; *J. B.* **1869**, 289) erhitzte 1 bis 4 g der festen Chloride in einem Platinschiffchen, das sich in einer Porzellanröhre befand, in trockenem, sauerstofffreien H 40 bis 80 Stunden zum hellen Rotglühen oder etwas kürzere Zeit zum Weißglühen und ließ in H erkalten. Ueber die vielfachen, bei dieser Operation zu beobachtenden Vorsichtsmaßregeln s. das Original. — Das erhaltene Metall enthielt, aus dem Dichlorid durch 48-stündiges Weißglühen dargestellt, 95.8 % Vanadin. Stets enthält es H, dessen Menge je nach der größeren oder geringeren Verteilung des Chlorids von 1 bis 3 % wechselt. ROSCOE.

2. *Durch Reduktion der festen Chloride mit met. Natrium bei Rotglut.* — Nach ROSCOE (l. c.) erhält man bei Reduktion der festen Chloride durch Na bei Rotglut in H, durch Waschen des Produktes mit W. und Abschlämmen der beigemengten, hauptsächlich aus Trioxyd, V_2O_3, bestehenden schwarzen Pulvers von dem schwereren hellgrauen Metallpulver ein weniger reines Vanadin mit nur 91.1 % V. Die Reduktion wurde in einem eisernen Rohre vorgenommen, welches sich bei einem Druck von 100 kg auf den Quadratzoll luftdicht zeigte. Das Vanadintetrachlorid, VCl_4, explodiert bei dieser Reduktion. ROSCOE (*Ann. Pharm. Suppl.* **7**, (1870) 82; **8**, (1872) 96). — Völlig oder nahezu ganz rein war zweifellos das Vanadin, das

C. SETTERBERG (*Oefers. K. Vet.-Akad. Förhandl.* **39**, (1882) Nr. 10, 13—21) nach dieser Methode erhielt (s. unten unter Eigenschaften). Nach SETTERBERG gibt man in einen gedrehten, cylindrischen Eisentiegel, auf den sich ein gut schließender Deckel aufschrauben läßt (F. L. NILSSON, OTTO PETERSSON, *Ann. Phys.* (*Wied.*) **4**, (1879) 554) zuerst ein Stück blankes Na, dann das Chlorid und zuletzt noch ein Stück blankes Na, worauf alles fest zusammengepreßt und, nachdem der Deckel aufgeschraubt ist, rasch auf dunkle Rotglut erhitzt wird. Nach dem Abkühlen behandelt man das Reaktionsprodukt zuerst zur Beseitigung des überschüssigen Na mit A., dann mit Wasser. Zuletzt wird das Metallpulver mit A. und Ae. getrocknet. — Die Reinheit des so dargestellten Metalles untersuchte SETTERBERG, indem er es mit HNO_3 oxydierte und den Rückstand glühte; die Gewichtszunahme der reinsten Präparate betrug hierbei 75 bis 75.5 % (ber. 78.12 %), woraus ein Vanadingehalt von 98.7 % folgt. (Der Vanadingehalt war jedoch zweifellos höher, da das erhaltene V_2O_5 stets mehr oder weniger V_2O_4 enthält. W. P.)

3. *Durch Reduktion von Vanadinpentoxyd mit den Metallen der seltenen Erden.* — Die Metalle der seltenen Erden werden in der Form von sog. Mischmetall, einer Legierung sämtlicher Cerit- und Yttermetalle mit ca. 45 % Ce, 20 % La, 15 % Di und ca. 20 % anderen Metallen (Sa, Er, Gd, Y) angewendet, dessen Vorzüge vor dem Al in seiner höheren Verbrennungswärme und in der verhältnismäßig leichten Schmelzbarkeit der bei der Reduktion gebildeten Oxyde besteht. MUTHMANN (*Chem. Ztg.* **28**, (1904) 506; s. auch *Sitz.-Ber. Akad. München* **34**, (1904) 201). — Nach L. WEISS u. O. AICHEL (*Ann. Chem.* **337**, (1904) 380; *C.-Bl.* **1905**, I. 334) bringt man ein Gemenge von 25 g V_2O_5 mit 49 g Mischmetall (in Drehspänen) in einen hessischen Tiegel, der mit einer Magnesiaausfütterung versehen ist und entzündet es mit Hilfe einer Zündmasse aus 40 T. BaO_2, 7 T. $KClO_3$ und 10 T. Al-Staub. Die Reaktion geht momentan nach der Entzündung vor sich und verläuft ungemein heftig und die Reduktionsmasse gerät bei hellster Weißglut vollständig zum Schmelzen. Beim Zerschlagen der erkalteten Masse erhält man einen einheitlichen Regulus von über 10 g Gewicht, der aus ganz reinem Vanadin besteht.

4. *Durch Reduktion von Vanadinpentoxyd im elektrischen Ofen.* — Ein Gemenge von V_2O_5 und Kohle wird im elektrischen Ofen nur schwierig reduziert; erst bei Anwendung eines Stromes von 1000 Ampère und 70 Volt wurde vollständige Reduktion erzielt. Das erhaltene Vanadin enthält jedoch 25 % Kohlenstoff. MOISSAN (*Compt. rend.* **116**, (1893) 1225; *C.-Bl.* **1893**, II. 193). — Durch Erhitzen von 182 g V_2O_5 mit 60 g Zuckerkohle mittels eines elektrischen Stromes von 1000 Amp. und 60 Volt unter Einleiten von H in die zum Erhitzen benutzte Kohlenröhre erhielt MOISSAN später (*Compt. rend.* **122**, (1896) 1297; *C.-Bl.* **1896**, II. 233) eine Vanadinschmelze mit nur 4.4 bis 5.3 % C (D^{20} 5.8). — Nach G. GIN (*Z. Elektrochem.* **9**, (1903) 831; *C.-Bl.* **1903**, II. 549; *D. R.-P.* 154619 (Kl. 40c); *C.-Bl.* **1904**, II. 802) wird V_2O_3, welches aus V_2O_5 durch Glühen mit C erhalten wird, mit Retortenkohle und Harz gut vermischt, fein gepulvert und unter hydraulischem Druck zu Stäben geformt. Die unter Luftabschluß in Oefen stark erhitzten Stäbe dienen als Anode, während die Kathode aus Stahl (oder einem anderen Metalle) besteht. Die Elektrolyse geht bei Gegenw. von geschmolzenem $CaFl_2$ vor sich, dem zwecks Einleitung und Fortgang der Elektrolyse kleine Mengen eines leicht zersetzbaren Metallfluorides zugesetzt werden. [Diese Methode liefert wohl nur kohlenstoffhaltige Vanadinlegierungen aber kein reines Vanadin. W. P.].

5. *Durch Elektrolyse wässeriger Vanadinlösungen.* — Nach SH. COWPER-COLES (*Chem. N.* **79**, (1899) 147; *C.-Bl.* **1899**, I, 965) erhält man Vanadin als zusammenhängende, metallisch-glänzende Schicht, wenn man eine Lsg. von Natriumvanadat mit überschüssiger HCl versetzt und bei etwa 80° mit 1.88 Volt und 18 bis 20 Amp. auf

den Quadratfuß elektrolysiert. Bei anderen Stromdichten bilden sich amorphe Ndd. eines rotbraunen Oxyds neben dem Metall. Die Lsg. enthält am besten eine Unze V auf die Gallone; als Anode dient Kohle, als Kathode Platin. — C. Setterberg (*Oefvers. K. Vet.-Akad. Förhandl.* **39**, (1882) Nr. 10, 13) konnte durch Elektrolyse wässeriger V-Lösungen kein Metall erhalten. Bei der Elektrolyse einer Lsg. von NH_4VO_3 schied sich an der Anode ein rotbrauner N ab, der V_2O_5 und NH_3 enthielt. Wenn eine konz. Lsg. von V_2O_4 in HCl nach Bunsen's Methode (*Pogg.* **91**, (1854) 619) elektrolysiert wurde, nahm der in der Thonzelle befindliche Teil der blauen Fl. rasch eine dunkelbraune Farbe an und an der Kathode schied sich ein spröder schwarzer N. ab, der wahrscheinlich aus einem Vanadinoxyd (V_2O_3?) bestand, während am positiven Pole Flocken von V_2O_5 auftraten. Vanadylchlorid und Vanadintetrachlorid erwiesen sich als so wenig leitend, daß sie nicht in Anwendung kommen konnten. — Mit den Angaben Setterberg's stimmen die von P. Truchot (*Ann. Chim. anal. appl.* **7**, (1902) 165; *C.-Bl.* **1902**, I, 1423) und R. E. Myers (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1124; *C.-Bl.* **1904**, II, 1338) überein; s. auch A. Classen (*Ber.* **14**, (1881) 2783).

6. *Reduktionsversuche, bei denen kein met. Vanadin erhalten wurde.* — Der von Berzelius (*Pogg.* **22**, (1831) 1) durch Erhitzen von $VOCl_3$ in NH_3 erhaltene Körper war nach Šafařik (*Sitz.-Ber. Akad. Wien* **33**, (1858) 5; *J. B.* **1858**, 168), Uhrlaub (*Verbind. einiger Metalle mit Stickstoff, Göttingen* **1859**, 22; *J. B.* **1858**, 169) und Roscoe (*Ann. Pharm. Suppl.* **7**, (1870) 81) Stickstoffvanadin; die von Berzelius durch Erhitzen von V_2O_5 mit K erhaltene Substanz ist nach Roscoe ein Gemenge von Oxyden. Der von Johnston (*N. Edinb. J. Sci.* [2] **5**, (1831) 166, 318; *Berzelius' J. B.* **12**, (1831) 97, 171) durch Reduktion von V_2O_5 mit C bei hoher Temp. erhaltene Körper war wahrscheinlich Siliciumvanadin. Bei Anwendung von V_2O_3 und siliciumfreier Kohle erhält man ein schwarzes Gemenge von Oxyden. Roscoe. — Die von Šafařik (*Sitz.-Ber. Akad. Wien* **33**, (1858) 16) durch gleichzeitiges Durchleiten von $VOCl_3$-Dämpfen und H durch ein rotglühendes Rohr erhaltenen braungelben, glänzenden Kristalle waren ein Gemisch niederer Oxychloride. Roscoe. — Auch beim Erhitzen des V_2O_3 für sich oder mit Na in H bei Weißglut, oder mit Mg im Graphittiegel, oder beim Ueberleiten der Oxytrichloriddämpfe über erhitztes Na, oder beim Erhitzen des Stickstoffvanadins, VN, in H erhält man kein Metall. Roscoe. — Bei der Einw. von Al auf V_2O_5 erhielt Moissan (*Compt. rend.* **122**, (1896) 1297) Aluminiumvanadin. — Auch Hélouis (*Bull. d. l. Soc. d. Encouragement* **1896**, 904) verwandte Al und stellte fest, daß dasselbe das V_2O_5 zu V_2O_4, V_2O_3, V_2O_2 reduziert; beim V_2O_2 bleibt jedoch die Reduktion stehen. — Goldschmidt (*Z. Elektrochem.* **4**, (1898) 494; *Z. angew. Chem.* **1898**, 321) erhielt bei der Reduktion von V_2O_5 mit Al einen durchaus metallisch aussehenden Regulus, der aber nach den Untersuchungen von Hittorf (*Physikal. Zeitschr.* **4**, (1902—1903) 196) nicht aus Metall, sondern aus V_2O bestand. — Koppel u. Kaufmann (*Z. anorg. Chem.* **45**, (1905) 352; *C.-Bl.* **1905**, II, 452) bestätigen, daß nach dem aluminothermischen Verfahren ein auch nur annähernd reines V nicht zu erhalten ist, auch nicht bei Gegenw. von CaF_2, Kohle oder Calciumkarbid. Sie halten das Reduktionsprodukt für ein Gemisch von Metall und VO.

II. *Darstellung von Legierungen des Vanadins mit anderen Metallen.* — Viel leichter als reines metallisches Vanadin sind Legierungen desselben mit anderen Metallen zu erhalten. 1. *Durch Erhitzen von Metalloxyden mit einem Oxyde des Vanadins und Kohle.* — Moissan (*Compt. rend.* **122**, (1896) 1297; *C.-Bl.* **1896**, II, 233) erhielt auf diese Weise kohlenstoffhaltiges Ferro- und Cuprovanadin. — Nach H. Herrenschmidt (*Compt. rend.* **139**, (1904) 635; *C.-Bl.* **1904**, II, 1533) fällt man zur Darstellung von Ferrovanadin, Cuprovanadin, Vanadinnickel usw. aus Natriumvanadatlsg. (über deren Darst. aus natürlichem Bleivanadat s. S. 80) das Vanadin durch $FeSO_4$ bzw. $CuSO_4$, $NiSO_4$, $CoSO_4$ usw. und Soda in der nötigen Menge aus. Der Sodazusatz ist zur völligen Ausfällung unentbehrlich. Der N. wird zusammen mit den nötigen Reduktionsmitteln zu Würfeln geformt und in einem mit Kohle gefüllten Tiegel erhitzt. Zur Darst. von Vanadinnickel verwendet man ein Gemisch von V_2O_5 und NiO in solchem Verhältnis, daß eine Legierung mit 25% V entsteht. — Zur Abscheidung des V aus kieselsäurehaltigen Erzen bringt man das Erz in einem Schmelzofen zusammen mit bestimmten Mengen Fe_2O_3, Dolomit und Brennmaterial und bläst Luft ein. Das V wird reduziert und legiert sich mit dem Fe, während der Dolomit und die Kieselsäure eine Schlacke bilden. F. R. Carpenter (*Amer. Pat.* 781808 vom 7. Febr. 1905; *Chem. Ztg.* **29**, (1905) I, 223). — H. Procter Smith (*J. Soc. Chem. Ind.* **20**, (1901) 1183; *C.-Bl.* **1902**, I, 346) verarbeitet das natürliche vanadinsaure Blei folgendermaßen auf Ferrovanadin. Das Erz wird durch Schmelzen mit Salpeterkuchen, dem Rückstande von der Salpetersäurefabrikation, aufgeschlossen. Der Schmelzkuchen wird pulverisiert und in W. aufgeschwemmt. In die durch Wasserdampf erwärmte Fl. werden Eisenplatten gehängt und 3 bis 4 Stunden lang wird gerührt. Beim Stehen scheidet sich dann ein weißer Nd. aus, der aus $PbSO_4$, SiO_2 und unzersetztem Erze besteht. Die überstehende Fl. ist infolge der Reduktion durch das Fe dunkelgrün bis blau gefärbt und enthält ein

Doppelsalz $Na_2SO_4.VO_2(SO_4)_3$. Auch $VO.OH.SO_4$ und etwas HVO_3 sind gegenwärtig. Aus der klaren Fl. werden durch 25%ige Natronlauge Fe und V als Hydroxyde ausgefällt und diese abfiltriert, durch Waschen von den Na-Salzen vollständig befreit und in eisernen Trögen getrocknet. Der Nd. enthält dann ca. 18% V_2O_5 und 77% Fe_2O_3. Die Reduktion der Oxyde geschieht entweder durch Schmelzen eines Gemisches aus 8 Tln. der trockenen Oxyde, 2 Tln. Holzkohle und 1 Tl. Aluminium in einem elektrischen Ofen oder mittels feinverteilten Al nach den Goldschmidt'schen Verfahren (s. unten). Das erhaltene Ferrovanadin enthält 15 bis 17% Vanadin. — 2. *Durch Reduktion eines Gemisches von V_2O_5 und Metalloxyden mit Aluminium nach dem* Goldschmidt'schen *Verfahren.* — Durch Zusatz eines Gemenges von V_2O_5 und Aluminiumfeile zu geschmolzenem Al erhielt Moissan (*Compt. rend.* **122**, (1896) 1297; *C.-Bl.* **1896**, II, 233) eine schmiedbare Al-Legierung mit 2.5% Vanadin. — Matignon u. Monnet (*Compt. rend.* **134**, (1902) 542; *C.-Bl.* **1902**, I, 800) erhielten durch Reduktion eines Gemenges von Fe_2O_3 und V_2O_5 mit Al Ferrovanadin, bei Anwendung von Al_2O_3 Aluminiumvanadin (S. bei Al und V und S. 64 unter 6. — 3. *Nach dem elektrolytischen Verfahren von* G. Gin. Vgl. S. 63 unter 4. — Bei Anwendung dieses Verfahrens werden Vanadinlegierungen desjenigen Metalls erhalten, aus dem die Kathode besteht.

D. *Physikalische Eigenschaften des reinen Vanadins. Aussehen, spez. Gewicht, Härte, Kristallform.* — Das nach C. I, 1. von Roscoe erhaltene Metall ist ein hellgraues, unter dem Mikroskop betrachtet, kristallinisches, silberweißes und stark metallglänzendes Pulver vom spez. Gew. 5.5 bei 15°, welches sich durch starken Druck nicht zu einer zusammenhängenden Masse zusammenpressen läßt und nicht magnetisch ist. — Das von Setterberg nach C. I, 2 dargestellte Metall ist ein graues Pulver, in dem man schon mit bloßem Auge zahlreiche glänzende Kristallnadeln entdeckt. Strich silberfarben; es läßt sich leicht pulverisieren. Spez. Gew. bei 15° 5.866 bis 5.875, im Mittel 5.87. Nach W. C. Brögger u. G. Flink (*Z. Kryst.* **9**, (1884) 232) sind die Kryställchen schön blau oder olivengrün angelaufen, besitzen ebene, prächtig glänzende Flächen, welche oft recht genaue Messungen gestatten. Ein Teil der Kristalle zeigte sich als Kombination des Rhombendodekaeders mit dem Würfel, andere zeigten nur das Rhombendodekaeder und waren prismatisch ausgezogen nach einer trigonalen Zwischenachse: ein dritter Typus zeigte {101} allein und bildete tafelförmige Zwillinge nach {443}. — Die Oberfläche des von Weiss u. Aichel nach C. I, 3. erhaltenen Regulus bestand aus scharfen, deutlichen Kristallen des hexagonalen Systems, welche verzwillingte Rhomboeder vorstellten. — Die Härte des met. V übersteigt die irgend eines anderen Metalles; sie beträgt über 7, so daß es weder vom härtesten Stahl noch von Quarz geritzt wird. Durch Schleifen am Carborundrade erhält man eine blendend weiße Fläche, die außerordentlich politurfähig ist und prachtvollen Glanz besitzt, welchen sie auch nach wochenlangem Liegen in der Laboratoriumsluft nicht verliert. Ziemlich spröde, nicht magnetisch. Weiss u. Aichel.

Spezifische Wärme. Setterberg fand (*Oefvers. K. Vet.-Akad. Förhandl.* **39**, (1882) Nr. 10, 21) im Mittel aus fünf Versuchen 0.1259; daraus ergibt sich die *Atomwärme* zu 6.46. — Matignon u. Monnet (*Compt. rend.* **134**, (1902) 542; *C.-Bl.* **1902**, I, 800) berechnen aus der spez. Wärme des Ferrovanadins diejenige des Vanadins zu 0.1258, aus der spez. Wärme des Aluminiumvanadins zu 0.1235 und daraus die Atomwärme 6.4 bzw. 6.3. Ueber Beziehungen zwischen Atomvolum, Atomgewicht und spez. Gew. des Vanadins s. Donath u. Mayrhofer (*Ber.* **16**, (1883) 1588).

Vanadin ist ein passivierbares Metall, Muthmann u. Fraunberger *Sitz.-Ber. Akad. München* **34**, (1904) 221; *C.-Bl.* **1904**, II, 972); die gegenteilige Behauptung Marino's (*Gazz. Chim. Ital.* **34**, (1904) 230; *Z. anorg. Chem.* **39**, (1904) 168) rührt davon her, das derselbe nicht reines V, sondern

ein Vanadinkarbid in Händen hatte. Auf das gleiche Vanadinkarbid (mit 89.74% V) beziehen sich seine Angaben über das elektromotorische Verhalten des Vanadins.

E. *Chemische Eigenschaften.* — Das V bleibt in der Kälte in trockener und feuchter Luft unverändert. Man kann es wiederholt mit W. befeuchten und im Vakuum trocknen, ohne daß es die geringste Gewichtszunahme erleidet. Rasch im Sauerstoffstrome erhitzt oder in eine Flamme gestreut, verbrennt es mit glänzendem Funkensprühen. Gelinde an der Luft erhitzt, geht es unter Erglühen in ein braunes Oxyd (V_2O?, vgl. S. 73) über, welches bei weiterem Erhitzen wieder ins Glühen kommt und zu schwarzem V_2O_3, dann zu blauem V_2O_4 und zuletzt zu V_2O_5 oxydiert wird. In überschüssigem trockenen Cl verbrennt V zu dunkelbraunem VCl_4. — Erhitztes V absorbiert reinen N unter B. von bronzefarbenem Nitrid, VN.

Das pulverige Metall wird weder von kalter noch heißer, verd. oder konz. HCl angegriffen. Verd. und kalte konz. H_2SO_4 sind ohne Einwirkung, heiße konz. H_2SO_4 löst mit grüngelber Farbe. HFl löst langsam mit grüner Farbe unter H-Entwicklung; HNO_3 von jeder Konzentration oxydiert schon in der Kälte lebhaft unter Entwicklung roter Dämpfe und B. einer blauen Lsg.; Königswasser greift außerordentlich heftig an. Bromwasser löst nicht. Weder kalte noch heiße Natron- oder Kalilauge greifen an, aber schmelzende Alkalien, Na_2CO_3,KNO_3 verwandeln das Metall (ev. unter H-Entwicklung) in die betr. Vanadate. — Glas- und Porzellanröhren, in welchen das Metall erhitzt wird, werden davon angegriffen und mit einer grauen, metallglänzenden Verbindung von Vanadin und Silicium bekleidet. Diese Siliciumverbindung wird von HCl nicht, von HNO_3 nur wenig angegriffen, läuft aber an der Luft allmählich an. Roscoe (*Ann. Pharm. Suppl.* **7**, (1870) 85; **8**, (1872) 96), Weiss u. Aichel (*Ann. Chem.* **337**, (1904) 383). — Nach Setterberg nimmt das Metall mit Begierde SiO_2 auf, und ein geringer Gehalt daran bewirkt, daß es zu silberglänzenden, spröden Kugeln schmilzt. — Auch mit Pt verbindet V sich so leicht, daß sich die Pt-schiffchen und -röhren, welche bei der Darstellung verwendet wurden mit V sättigen. Sie müssen wiederholt erhitzt, hierauf mit einem Lösungsmittel des Vanadinpentoxyds gekocht werden, um das V abzugeben. Sonst werden sie spröde und dunkel gefärbt. — Das H-haltige Vanadin [s. Darst. S. 62] nimmt an der Luft O auf, verliert den Glanz und wird dunkelgrau. Frisch bereitetes Metall mit 93.6% V enthielt nach einigen Tagen 86.7 bis 87.8% V, 1.3% H, 12.0 bis 10.9% O. — Mit Natrium dargestelltes, 91.1% V enthaltendes Metall nahm an trockener Luft im Laufe einiger Wochen Sauerstoff auf und enthielt dann 86.4% V, 0.8% H und 12.8% O. Erhitzt man das mit Na dargestellte oxydhaltige Metall (vgl. S. 62) nach dem Trocknen im Vakuum in H zum dunkeln Rotglühen und bringt es nach dem Erkalten an die Luft oder in O, so entzündet es sich, brennt mit Flamme und bildet Wasser. Roscoe (*Ann. Pharm. Suppl.* **7**, (1870) 85; **8**, (1872) 95).

F. *Atomgewicht und Wertigkeit.* — Das Vanadin ist ein- (?), zwei-, drei-, vier-, fünf- und höher (?) wertig. — Atomgewicht = 51.2 [O = 16] (*Internat. Atomgew.* 1906; *Ber.* **39**, (1906) 11). — Durch Reduktion von V_2O_5 zu V_2O_3 durch H bestimmte Roscoe (*Ann. Pharm. Suppl.* **6**, (1868) 87) das Atomgewicht im Mittel von vier Versuchen zu 51.371, mit dem wahrscheinlichen Fehler von $\pm$ 0.066. Hierbei muß der H durch konz. H_2SO_4 getrocknet sein; trocknet man ihn durch P_2O_5, so führt er von diesem fort und die Reduktion bleibt unvollständig. Roscoe. — 17 Bestimmungen des Cl im $VOCl_3$ ergaben Roscoe im Mittel das Atomgew. 51,29 (für O = 16, Cl = 35.457, Ag = 107.93). — Schon Berzelius (*Pogg.* **22**, (1831) 15) war durch Reduktion von V_2O_5 mit H im Mittel von drei Bestimmungen zu dem Atomgew. 52.39, durch Oxydation von V_2O_3 zu V_2O_5 bei einem Versuch zu der Zahl 52.51 gelangt, aber sein Präparat enthielt nach Roscoe Phosphorsäure. — Auch die von Czudnowicz (*Pogg.* **120**, (1863) 32) ausgeführten Reduktionen von V_2O_5 durch H, welche im Mittel von drei Versuchen V = 55.35 ergaben, sind wahrscheinlich mit phosphorhaltigem V_2O_5, jedenfalls mit zu kleinen Mengen Substanz angestellt. — Eine Neuberechnung der Bestimmungen Roscoe's durch F. W. Clarke

(*Am. Chem. J.* **3**, (1881—1882) 269, 273) ergab die Werte V = 51.256 ± 0.024 (H = 1) und V = 51.373 (O = 16); s. auch F. W. Clarke (*Chem. N.* **63**, (1891) 76).

G. *Allgemeines über die Verbindungen des Vanadins.* — Dieselben sind sehr mannigfaltig und zeigen Analogieen mit denen der verschiedensten Elemente: in der zwei- und der dreiwertigen Form zeigt das Vanadin rein metallischen, basischen Charakter; die Vanado- und Vanadisalze (vgl. S. 73) sind analog zusammengesetzt und isomorph mit den Salzen von Mg, $\overset{II}{Fe}$, $\overset{II}{Cr}$, $\overset{II}{Mn}$, $\overset{II}{Ni}$, $\overset{II}{Co}$ bzw. Al, $\overset{III}{Fe}$, $\overset{III}{Cr}$, $\overset{III}{Mn}$, $\overset{III}{Co}$. Mit steigendem Sauerstoffgehalt bzw. mit steigender Wertigkeit nimmt der met. Charakter des V ab; in den Verbindungen, die sich von Tetroxyde V_2O_4 ableiten, kann es als Anion oder Kation fungieren. Das fünfwertige V schließlich zeigt einen ausgesprochen metalloiden Charakter; seine Verbindungen gleichen zum Teil in Zusammensetzung und Kristallform denen des fünfwertigen P und As, sowie denen des Nb und Ta. — Ueber den Isomorphismus der natürlich vorkommenden Phosphate, Arsenate und Vanadate s. S. 55. — Näheres über die Reaktionen usw. der verschiedenen Oxydationsstufen des V siehe bei den betr. Oxyden.

α) *Spektrum der Vanadinverbindungen.* — Es ist sehr reich an Linien und der Gegenstand mehrfacher Untersuchungen gewesen, so von R. Thalén (*Nova Acta Upsal.* [3] **6**, (1868) No. 9, 36; *Ann. Chim. Phys.* [4] **18**, (1869) 243), B. Hasselberg (*K. Vet.-Akad. Handl.* **32**, (1899—1900) No. 2), H. A. Rowland u. C. N. Harrison (*Astrophys. J.* **7**, (1900) 273, 373; *Rev. Am. Chem. Res.* **7**, (1901) 191). — N. Lockyer u. F. E. Baxandall (*Proc. R. S. London* **68**, (1901) 189) haben mittels eines Rowland'schen Gitters das Bogenspektrum von Vanadinchlorid und Vanadinoxyd, die sie zwischen Polen aus reinstem Silber verflüchtigten, aufgenommen. Die hellsten der ca. 650 beobachteten Linien, sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

λ	Intensität (Max. = 10)	λ	Intensität (Max. = 10)	λ	Intensität (Max. = 10)
3890.30	7	4123.59	7	4452.19	7
3902.45	10	28.20	9	60.52	7
09.96	9	32.08	9	89.08	7
90.72	7	34.61	9	4545.56	7
92.95	7	4341.19	7	60.89	7
98.91	7	53.02	7	77.33	8
4090.74	8	79.44	10	80.57	8
92.81	8	84.92	9	86.51	9
95.60	7	90.13	9	94.27	10
99.94	9	95.42	8	4619.92	7—8
4105.33	7	4400.74	8	4851.69	7
09.89	8	06.80	7	64.92	7
12.00	10	07.83	7	75.71	7
15.33	9	38.02	7	81.75	7—8
16.64	8	41.90	7		

β) *Physiologische und therapeutische Wirkung der Vanadinverbindungen.* — J. Priestley (*Proc. R. S. London* **24**, (1875—1876) 40; *J. B.* **1875**, 887) fand 1. daß das V giftig ist; 2. daß die Symptome der Vergiftung folgende sind: Paralysis, Konvulsionen, Schläfrigkeit, blutige flüssige Stühle, Schleim in den Eingeweiden nach dem Tode, Veränderung in der Respiration, Sinken der Temperatur, verlangsamter Puls; 4. daß die letale Dosis pro kg eines Kaninchens zw. 0.00918 und 0.01466 g V_2O_5 liegt. — Als Gegengift bei Vanadinvergiftungen wird $K_4Fe(CN)_6$ vorgeschlagen, da es mit V_2O_5 in sauren Lsgn. einen in SS. unl. Nd. gibt; vielleicht sind auch gerbstoffhaltige

Mittel angezeigt (*C.-Bl.* **1876**, 496). — Ueber die Wirkung des V auf das Froschherz s. A. Gamgee u. L. Larmuth (*J. Anat. Physiol.* **11**, (1877) 235; *Med. C.-Bl.* **17**, (1879) 237). — Nach Larmuth's Versuchen an Fröschen und Ratten (*J. Anat. Physiol.* **11**, (1877) 251; *C.-Bl.* **1879**, 344) ist die vergiftende Wirkung von Orthovanadaten (Na_3VO_4) bedeutend geringer als die der entsprechenden Pyro- und Meta-Verbindung. — S. auch C. Binz u. H. Schulz (*Ber.* **12**, (1879) 2199). — Nach Weber (*Pharm. Ztg.* **43**, (1898) 667; *C.-Bl.* **1898**, II. 826; **1900**, I. 144) besitzen die Vanadinsalze antiseptische Eigenschaften; er empfiehlt unter dem Namen „Vanadin", eine Lsg. von $NaClO_3$ und einem nicht näher bezeichneten Vanadinsalz, als Mittel gegen Tuberkulose; s. auch *Apoth.-Ztg.* **14**, (1899) 74. — Vanadinverbindungen (bzw. V_2O_5 und Vanadate) wurden ferner von Laran, Lyonnet, Martz u. Martin (*La Presse Médicale* **1899**, No. **32**, 190; *Apoth.-Ztg.* **14**, (1899) 369) therapeutisch, angeblich mit gutem Erfolge, verwendet gegen Tuberkulose, Chlorose, Anämie, sowie zur Behandlung eines tuberkulösen Geschwüres. — Nach Th. Bokorny (*Chem. Ztg.* **28**, (1904) 596) besitzt indessen das Vanadin keine bemerkenswerte antiseptische Kraft.

Die Wirkung von Vanadinverbindungen auf Pflanzen hat S. Suzuki (*Bull. Agric. Tokyo* **5**, (1902–1903) 513; *C.-Bl.* **1903**, II. 585) studiert. In Wasserkulturen wurden Gerstenpflanzen durch Beigabe von 0.1 ‰ Vanadinsulfat stark geschädigt, durch eine solche von 0.01 ‰ nicht mehr; doch ließ sich auch dann keine anregende Wirkung feststellen, wie Witz u. Osmond (*Bull. Soc. Chim. Paris* [2] **45**, (1886) 309) angeben. (Ueber das Vorkommen von V in Pflanzen und Pflanzenresten (Kohle) s. S. 61).

H. *Verwendung des Vanadins bzw. der Vanadinverbindungen.* a) *In der Metallurgie.* — Die überraschend günstigen Eigenschaften der Vanadinstahle lassen eine ausgedehnte Verwendung derselben für Kriegsmaterialien, Werkzeugstahl usw. voraussehen. — Vanadin vermehrt die Zugfestigkeit von Fe, Cu und Aluminium. Sh. Cowper-Coles (*Chem. N.* **79**, (1899) 147). — Eine Legierung von Cu mit 5 % V läßt sich schmieden und feilen und ist härter als Cu. Auch die Aluminiumlegierung ist schmiedbar. Moissan (*Compt. rend.* **122**, (1896) 1297). — Eine geringe Beimengung von V genügt, um dem Stahl äußerst günstige Eigenschaften zu erteilen. H. Procter Smith (*J. Soc. Chem. Ind.* **20**, (1901) 1183, nach Ephraim: *Das Vanadin und seine Verbindungen, Stuttgart* 1904, S. 2). Zwei Stahlsorten, welche sonst gleich waren, von denen jedoch die eine 0.53 % V enthielt, zeigten folgende Unterschiede:

	mit Vanadin	ohne Vanadin
Zugfestigkeit	72.42	62.50
Elastizitätsgrenze	50.75	35.70
Dehnbarkeit	6.25	8.00
Querschnittsverringerung	5.90	7.80

Zugfestigkeit und Elastizitätsgrenze sind also sehr gewachsen, die Dehnbarkeit ist scheinbar etwas verringert; durch Ausglühen kann sie jedoch ganz bedeutend erhöht werden, wie folgende Zahlen beweisen:

	Zugfestigkeit in t	Dehnbarkeit in %
Weicher Stahl	30	17
desgl. mit 1 % Vanadin	61	14
letzteres ausgeglüht	45	20

Die Eigenschaften des Schmiedeeisens werden durch Vanadinzusatz in folgender Weise beeinflußt:

	Zugfestigkeit in t	Dehnbarkeit in %
Schmiedeeisen	24.5	19
desgl. mit 0.50 % V, gehärtet	39	12
letzteres ausgeglüht	33.7	32

Siehe hierzu E. Gautier (*L'année scient. et industr.* **64**, 131). — L. Guillet (*Compt. rend.* **138**, (1904) 367; **139** (1904) 407; *C.-Bl.* **1904**, I. 842; II. 798) hat die Eigenschaften von Vanadinstahlen mit 0 bis 10 % V und 0.2 bis 0.8 % C untersucht. Aus der mikroskopischen Untersuchung folgt, daß drei Gruppen von Stahlsorten zu unterscheiden sind, deren mechanische Eigenschaften näher beschrieben werden. Die Vanadinstahle besitzen bei gleichem C-Gehalt

größere Festigkeit als gewöhnliche Stahle und sind sehr empfindlich gegen thermische und mechanische Behandlung. Nur Stahle mit weniger als 7 % V können technische Verwendung finden; Stahle von hohem V-Gehalt, deren C vollständig als Carbid vorhanden ist, sind ganz heterogen. —

Ueber die Eigenschaften weiterer Vanadinlegierungen s. bei den Verbindungen des betr. Metalls mit Vanadin.

b) *In der Anilinschwarzfärberei.* — Vanadinsäure findet Verwendung als Sauerstoffüberträger an Stelle von Chromsäure. Alkalivanadate erzeugen in Berührung mit chlorwasserstoffs. Anilin Vanadylchlorid und Anilinschwarz; ist noch genügend $KClO_3$ zugegen (welches das vierwertige V wieder zu fünfwertigem oxydiert), so vermag 1 Tl. Alkalivanadat (oder 1 Tl. Vanadylchlorid) 1000 Tle. Anilinsalz in Anilinschwarz zu verwandeln. Infolge davon bewirkt der Zusatz von 10 mg NH_4VO_3 zu einer Lsg. von 8 g chlorwasserstoffs. Anilin und 3.5 bis 4 g $KClO_3$ in 100 ccm W., daß sich diese Lsg. nach einiger Zeit dunkel färbt und im Laufe von 48 Stdn. zum schwarzen Brei verdickt. Guyard (*Bull. Soc. Chim. Paris* [2] 25, (1876) 58). Siehe hierüber: R. Pinkney (*Engl. Patent* 2745; *Bull. Soc. Chim. Paris* [2] **18**, (1872) 47; **25**, (1876) 45; *Chem. N.* **33**, (1876) 116); J. Lightfoot (*Dingl. Pol. J.* **203**, (1872) 483); G. Witz (*Compt. rend.* **83**, (1876) 348; *J. B.* **1876**, 1208; *Dingl. Pol. J.* **224**, (1877) 639; *Compt. rend.* **87**, (1878) 1087; **88**, (1879) 816; *Monit. scient.* [3] **10**, (1880) 975), G. Witz u. F. Osmond (*Compt. rend.* **95**, (1882) 42; *J. B.* **1882**, 569); A. Guyard (*Monit. scient.* [3] **6**, (1876) 355; *J. B.* **1876**, 704 u. 1205); J. Higgins (*Chem. N.* **33**, (1876) 86; *J. B.* **1876**, 1209); A. Rosenstiehl (*Ann. Chim. Phys.* [5] **8**, (1876) 561; *Bull. Soc. Chim. Paris* [2] **25**, (1876) 291, 356); Hommey (*Bull. Soc. Ind. Rouen* **4**, (1876) 263; *J. B.* **1876**, 1207); F. Gouillon (*C.-Bl.* **1877**, 41); S. Grawitz (*Compt. rend.* **88**, (1879) 389; *J. B.* **1879**, 1162); Lauber u. Steinheil (*Dingl. Pol. J.* **244**, (1882) 157); ferner s. noch *Dingl. Pol. J.* **222**, (1876) 390; *Textile Colourist* **1**, (1876) 127 u. 196.

c) *Zur Tintenbereitung.* — Nach Berzelius gibt die wässerige Lsg. von NH_4VO_3 mit Galläpfelaufguß eine schwarze Fl., die als fast unauslöschliche Tinte dienen kann. Doch verblassen die mit dieser Tinte geschriebenen Schriftzüge bei langjährigem Liegen; Berzelius' Briefe sind ganz unleserlich geworden. Wöhler (*Privatmitteilung*). Gallussäure verhält sich ähnlich, doch ist hier ein Nd. vorhanden. Wagner (*Dingl. Pol. J.* **223**, (1877) 633). Pyrogallol gibt eine tief schwarzblaue Fl. ohne Nd., sehr gut als Tinte verwendbar. Böttger (*J. B. phys. Ver. Frankfurt a. M.* **1871—1872**, 18; *C.-Bl.* **1873**, 514). Nach Appelbaum (*Dingl. Pol. J.* **271**, (1889) 423; *J. B.* **1889**, 2873) gibt Galläpfelabkochung mit NH_4VO_3 überhaupt keine Tinte; eine brauchbare Tinte erhält man mit Tannin, doch ist diese Tinte nicht sehr haltbar. C. A. Mitchell (*The Analyst* **28**, (1903) 146; *C.-Bl.* **1903**, II. 333). — Siehe hierzu noch: *J. B. chem. Technol.* **6**, (1860) 291 u. 517; *Dingl. Pol. J.* **160**, (1861) 465; A. Witz (*Monit. scient.* [3] **10**, (1880) 975).

d) *In der Photographie.* — J. Gibbons (*Chem. N.* **30**, (1874) 267; *J. B.* **1874**, 171) hat die Wirkung des Lichtes auf verschiedene Vanadinverbindungen untersucht. Saures Kaliumvanadat wird in Berührung mit organ. Substanz durch Lichteinwirkung zuerst grün, dann blau; in Abwesenheit organ. Substanz ist es unempfindlich. Neutrales Natriumvanadat wird in farbloser Schicht auf Glas aufgetragen und dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, etwas gebräunt, gewinnt aber an einem luftigen Ort im Dunkeln nach einigen Stunden wieder das frühere Aussehen. Papier, damit bestrichen, wird bis zur Schieferfarbe gedunkelt; wird es dann in $AgNO_3$-Lsg. getaucht, so wird es augenblicklich dunkelbraun bis schwarz, je nach der Dauer der Exposition. — Gelatine, mit Natriumvanadat imprägniert, dem Lichte ausgesetzt und in $AgNO_3$-Lsg. getaucht wird unlöslich in heißem Wasser. — Silbervanadat gibt fast unsichtbare photographische Bilder, die mit den gewöhnlichen Eisensalzen entwickelt werden können. Gibbons. — R. E. Liesegang (*Photographisches Archiv* **34**, (1893) 209; *C.-Bl.* **1893**, II. 635) fand, daß Ammoniumvanadatlösungen, die für sich bei mehrstündiger Insolation unverändert bleiben, auf Zusatz von konz. Ameisensäurelsg. oder Milchsäure stark lichtempfindlich werden: die gelbe Lsg. wird bei direkter Sonnenbelichtung nach fünf Minuten farblos, dann blau. Die Stärke der durch das Licht bedingten Reduktion der Lsg., die sich zur Herstellung eines Aktinometers eignet, läßt sich durch Titration mit $KMnO_4$ ermitteln. Mit Ammoniumvanadat getränktes Filtrierpapier lieferte nach mehrstündiger Belichtung im diffusen Licht unter einem Negativ ein schwach blaues Positiv auf gelbem Grunde, das sich nur mit nasc. Ag kräftigen ließ. Auf stark geleimtem Papier ist das Salz ganz unempfindlich, ebenso dessen Mischungen mit Milchsäure, Zitronensäure, Oxalsäure, Natriumoleat und KBr; hingegen wird die Mischung mit NaJ durch einstündige Sonnenbelichtung sehr intensiv und waschecht blau. Mischungen von Ammoniumvanadat mit anderen Photolyten, wie Uranylcitrat, $K_4Fe(CN)_6$, K_2PtCl_6, $HgCl_2$, NH_4CNS und $AgNO_3$, lieferten keine bemerkenswerten Resultate. Die Beobachtung von Gibbons bezüglich des Unlöslichwerdens der Gelatine (s. oben) fand Liesegang nicht bestätigt. — Liesegang (*Photogr. Archiv* **36**, (1895) 282; *C.-Bl.* **1895**, II. 1140) prüfte auch Vanadinlösungen, die mit Zn und H_2SO_4 reduziert worden waren, auf ihre Brauchbarkeit als photographische Entwickler und fand, daß darin die belichteten Stellen der Platte intensiv schwarz werden. —

Nach TOBIN (*Apoth.-Ztg.* **14**, (1899) 661; *C.-Bl.* **1900**, I. 684) ist eine Vanadinsalzlösung ein vortrefflicher Entwickler: 3.75 g V_2O_5 mischt man mit 7.5 g konz. H_2SO_4 und 60 g W., setzt Zn im Ueberschuß hinzu und filtriert, sobald keine Gasentwicklung mehr erfolgt. 4 ccm dieser Fl., mit 600 ccm W. verd., dienen als Entwickler. Ist derselbe unwirksam geworden, so genügt ein Zusatz von Zn und H_2SO_4, um ihn wieder gebrauchsfähig zu machen.

e) *Als Kontaktsubstanz* bei der Darstellung von SO_3 kann auch V_2O_5 verwendet werden. E. DE HAËN (*D. R.-P. Kl.* 121 Nr. 128616; *C.-Bl.* **1902**, I. 608); F. W. KÜSTER, FRANKE u. GEIBEL (*Z. anorg. Chem.* **42**, (1904) 459).

f) *Zur Reinigung der Salzsäure von Arsen.* — Setzt man zu einer As-haltigen HCl eine Lsg. von VCl_2, so tritt, namentlich in der Wärme, augenblicklich eine Fllg. von met. As ein. Technisch wird diese Reaktion folgendermaßen verwertet: Man leitet die von den Pfannen oder Oefen kommenden HCl-Gase durch eine in einem Thongefäß befindliche konz. chlorwasserstoffsaure Lsg. von Vanadooxyd und sorgt, durch Siebböden, für eine möglichst innige Berührung der Gase mit der Fl. Die Gase werden auf dem Wege durch die Fl. von As befreit, gleichzeitig werden dabei auch die übrigen Verunreinigungen, wie Cl, $FeCl_3$, unschädlich gemacht. Ist die Reduktionsfähigkeit der Vanadinlsg. erschöpft, in welchem Falle eine vollkommen dunkelgrüne Farbe auftritt, so filtriert man die Lsg. vom ausgefällten As ab und regeneriert das Vanadosalz elektrochemisch. Ueber die Vorteile der Vanadosalze gegenüber den Stannosalzen s. Original. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING, Höchst a. M. (*D. R.-P.* Kl. 121 Nr. 164355; *C.-Bl.* **1905**, II. 1472).

g) *Ueber die therapeutische Verwendung* von Vanadinsalzen s. S. 67, 68.

h) *Als Bronze.* — Ein in goldglänzenden Flittern kristallisierendes saures Ammoniumvanadat (von GERLAND — wohl irrtümlich — für Metavanadinsäure gehalten vgl. S. 91)) ist als Goldbronze verwendbar. GERLAND (*Chem. N.* **27**, (1873) 92; *Ber.* **9**, (1876) 869); GUYARD (*Bull. Soc. Chim. Paris* [2] **25**, (1876) 350); WITZ (*Monit. scient.* [3] **10**, (1880) 975).

Zur Herstellung von Glühlampen (nach Art der Tantallampe) ist Vanadin n i c h t geeignet. W. v. BOLTON (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 45).

i) *Als Reagens im Laboratorium.* — Vanadinschwefelsäure (vgl. S. 109) ist ein Reagens auf Alkaloide. MANDELIN (*Pharm. Ztschr. f. Russland* **22**, (1883) 345, 361, 377; *Z. anal. Chem.* **23**, (1884) 235), DRAGENDORFF u. JOHANNSON (*Pharm. Ztschr. f. Russland* **23**, (1884) 754, 763; *J. B.* **1884**, 1646), KUNDRÁT (*Chem.-Ztg.* **13**, (1889) 17, 265; *Z. anal. Chem.* **28**, (1889) 709), REICHWALD (*Pharm. Ztschr. f. Russland* **28**, (1889) 225; *J. B.* **1889**, 2011), H. BARTH (*Arch. Pharm.* **236**, (1898) 354; *C.-Bl.* **1898**, II. 639), C. REICHARD (*Z. anal. Chem.* **42**, (1903) 95 u. 293; *C.-Bl.* **1903**, I. 1046). — A. JAWOROWSKI (*Pharm. Ztschr. f. Russland* **35**, (1896) 326; *Z. anal. Chem.* **36**, (1897) 410) empfiehlt Kupfervanadat als Reagens auf Alkaloide. — C. A. MITCHELL (*The Analyst.* **28**, (1903) 146; *C.-Bl.* **1903**, II. 333) empfiehlt eine Lsg. von NH_4VO_3 als Reagens auf Oxalsäure usw. — Zur gasvolumetrischen Bestimmung von N_2H_4 und $NH_2.OH$ verwenden K. A. HOFMANN u. KÜSPERT (*Ber.* **31**, (1898) 64) und K. A. HOFMANN u. KOHLSCHÜTTER (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1898) 463) Vanadinsäure; s. dazu auch v. KNORRE u. ARNDT (*Ber.* **33**, (1900) 38). — V_2O_5 bzw. NH_4VO_3 u. $V_2O_4,2SO_3$ wird von GERLAND (*Ber.* **10**, (1877) 1516) zur Titerstellung von Permanganatlsgn. empfohlen. — R. v. WAGNER (*Dingl. Pol. J.* **223**, (1877) 631; *J. B.* **1877**, 1156) empfiehlt Ammoniumvanadat zur Prüfung von Rotweinen auf Tannin. — DEBOURDEAUX (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **41**, (1904) 6) verwendet V_2O_5 bei der volumetrischen Bestimmung von HNO_3. — Die von CARNOT (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1803) vorgeschlagene Trennung von Ba und Sr mittels NH_4VO_3 ist unbrauchbar. — Ueber die Verwendbarkeit von V als Halogenüberträger s. C. WILLGERODT (*J. pr. Chem.* [2] **35**, (1887) 394); über die Verwendung von Alkalivanadaten zur Darstellung künstlicher Silikate: P. HAUTEFEUILLE u. PERREY (*Compt. rend.* **107**, (1888) 786 u. 1150; *J. B.* **1888**, 557).

J. *Nachweis, Bestimmung und Trennung des Vanadins.* — *Zusammenstellungen der analytischen Literatur* bei R. HOLVERSCHEIT (*Inaug.-Diss. Berlin* **1890**); HINTZ u. WEBER (*Z. anal. Chem.* **32**, (1893) 217); V. v. KLECKI (*Analytische Chemie des Vanadins.* Hamburg u. Leipzig (Leop. Voss) 1894); H. BREARLEY (*Chem. N.* **83**, (1901) 163); CAMPAGNE (*Ber.* **36**, (1903) 3164); W. PRANDTL (*Die Literatur des Vanadins*, Hamburg u. Leipzig (Leop. Voss) 1906, S. 116).

I. *Nachweis.* — Reaktionen des V bzw. V_2O_5: BERZELIUS (*Pogg.* **22**, (1831) 1), v. HAUER (*Sitz.-Ber. Akad. Wien.* **21**, (1856) 333), DITTE (*Compt. rend.* **101**, (1885) 698), E. CLAASSEN (*Ann. Chem. J.* **7**, (1885—1886) 349), CARNOT (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1803, 1850; **105**, (1887) 119), HOLVERSCHEIT (*Inaug.-Diss. Berlin* **1890**, *C.-Bl.* **1890**, I. 977), MITCHELL (*The Analyst.* **28**, (1903) 146). — Reaktionen der sog. Ortho-, Meta- und Pyrovanadate: ROSCOE (*Ann. Chem. Pharm. Suppl.* **8**, (1872) 95). — Reaktionen der Vanadoverbindungen: PICCINI (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 204; **32**, (1902) 55); — des $K_4V(CN)_6$: E. PETERSEN (*Z. anorg. Chem.* **38**, (1904) 342).

Fällung der Vanadinsäure durch Silbersalze: v. HAUER (*Sitz.-Ber. Akad. Wien.* **21**, (1856) 333); — durch Merkurosalze: v. HAUER, CARNOT (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1850; **105**, (1887) 119), HOLVERSCHEIT; — durch Merkurisalze: v. HAUER, E. CLAASSEN (*Ann. Chem. J.* **7**, (1885—1886) 349); — durch Chrom- u. Mangansalze: A. CARNOT (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1803, 1850; **105**, (1887) 119); — durch Galläpfeltinktur: A. PATERA (*Dingl. Pol. J.* **141**, (1856) 372; s. auch bei Vanadintinte (S. 69).

Nachweis von V mit H_2O_2: BARRESWIL (*Compt. rend.* **16**, (1843) 1085), G. WERTHER (*J. pr. Chem.* **83**, (1861) 195); — bei Gegenw. von CrO_3: C. REICHARD (*Z. anal. Chem.* **40**, (1901) 577); weitere Literatur s. bei Uebervanadinsäure (S. 92).

Nachweis mit KCNS: W. ELLRAM (*Sitz.-Ber. Naturf.-Ges. Dorpat* **11**, (1896) 28; *C.-Bl.* **1896**, II. 211).

Verhalten von NH_4VO_3 gegen Tannin, Gallussäure, Pyrogallol usw., Blau-, Rot-, Gelb-, Brasilienholz- u. Fisetholzabkochung usw.: R. v. WAGNER (*Dingl. Pol. J.* **223**, (1877) 631), MATIGNON (*Compt. rend.* **138**, (1904) 82); — gegen Holzblau: LENZ (*Z. anal. Chem.* **26**, (1887) 554).

Farbenreaktionen der Vanadinsäure bzw. Vanadinschwefelsäure mit organischen Substanzen: L. LÉVY (*Compt. rend.* **103**, (1886) 1195), v. KLECKI (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 374), C. REICHARD (*Z. anal. Chem.* **42**, (1903) 95, 293); — mit Strychninsulfat, Atropin, Caffein, Santonin, Pyrogallol, Phenolen: P. TRUCHOT (*Ann. Chim. anal. appl.* **7**, (1902) 167), C. MATIGNON (*Compt. rend.* **138**, (1904) 82); — mit Aethenol: MATIGNON; — Verhalten gegen Diphenylamin, Anilin: C. LAAR (*Ber.* **15**, (1882) 2086); — gegen Oxycellulose: WITZ (*Dingl. Pol. J.* **250**, (1883) 271; *Bull. Soc. Chim.* [2] **45**, (1886) 309).

Nachweis kleiner Mengen Vanadin: TRUCHOT (*Ann. Chim. anal. appl.* **7**, (1902) 167); — mikrochemischer Nachweis: HAUSHOFER (*Mikroskopische Reaktionen. Braunschweig* **1885**, 133), H. BEHRENS (*Z. anal. Chem.* **30**, (1891) 125).

Lötrohr- und Flammenreaktionen: J. PRIDEAUX (*Phil. Mag.* [2] **10**, (1831) 209), BERZELIUS (*Pogg.* **22**, (1831) 1), BUNSEN (*Ann. Chem. Pharm.* **138**, (1866) 291), STILLWELL (*Ann. Chemist.* **7**, (1876—1877) 41).

Spektroskopischer Nachweis (in Mineralien): A. DE GRAMONT (*Compt. rend.* **126**, (1898) 1513), B. HASSELBERG (*Oefvers. K. Vet.-Akad. Förhandl.* **56**, (1899) 131; *Kongl. Vet.-Akad. Handl.* **32**, (1899—1900) Nr. 2).

Nachweis mittels Absorptionsspektralanalyse: J. FORMÁNEK (*Z. anal. Chem.* **39**, (1900) 679).

II. *Gewichtsanalytische Bestimmung.* — Fällung der Vanadinsäure durch Bleiacetat (bzw. Bleisalze): SEFSTRÖM (*Pogg.* **21**, (1831) 43), BERZELIUS (*Pogg.* **22**, (1831) 1), ROSCOE (*Ann. Chem. Pharm. Suppl.* **8**, (1872) 95), E. CLAASSEN (*Am. Chem. J.* **7**, (1885—1886) 349), HOLVERSCHEIT (*Inaug.-Diss. Berlin* **1890**; *C.-Bl.* **1890**, I. 977), TH. FISCHER (*Inaug.-Diss. Rostock* **1894**), CORMIMBOEUF (*Ann. Chim. anal. appl.* **7**, (1902) 258; *C.-Bl.* **1902**, II. 539); — durch $BaCl_2$: BERZELIUS, A. CARNOT (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1803), HOLVERSCHEIT; — durch NH_4Cl als NH_4VO_3: SEFSTRÖM, ROSCOE, A. BETTENDORFF (*Pogg.* **160**, (1877) 126), E. CLAASSEN (*Am. Chem. J.* **7**, (1885—1886) 349), A. ROSENHEIM (*Ann. Chem.* **251**, (1889) 197), HOLVERSCHEIT; GOOCH u. GILBERT (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 174; s. dazu ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 181); — durch NH_4Cl und Alkohol: v. HAUER (*Sitz.-Ber. Akad. Wien.* **21**, (1856) 333), DITTE (*Compt. rend.* **104**, (1887) 982); — durch $(NH_4)_2S$ u. $NH_4.HS$ als Sulfid: v. HAUER, P. HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* **77**, (1873) 896), NORBLAD (*Upsala Univ. Årsskr.* **1874**), BETTENDORFF (*Pogg.* **160**, (1877) 126), E. CLAASSEN (*Am. Chem. J.* **7**, (1885—1886) 349) TH. FISCHER (*Inaug.-Diss. Rostock* **1894**); — durch Galläpfeltinktur: PATERA (*Dingl. Pol. J.* **141**, (1856) 372); — Bestimmung durch Reduktion mit Oxalsäure und Wägung des gebildeten CO_2: ROSENHEIM u. FRIEDHEIM (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 313); — elektrolytische Abscheidung: TRUCHOT (*Ann. Chim. anal. appl.* **7**, (1902) 165; *C.-Bl.* **1902**, I. 1423).

III. Maßanalytische Bestimmung. — Titration mit $KMnO_4$: CZUDNOWICZ (*Pogg.* **120**, (1863) 17); W. F. HILLEBRAND (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 461); MATIGNON u. MONNET (*Compt. rend.* **134**, (1902) 542); EM. CAMPAGNE (*Bull. Soc. Chim.* [3] **31**, (1904) 962; *Monit. scient.* [4] **19**, (1905) I. 353); — nach Reduktion mit SO_2 oder H_2S: F. A. GENTH (*Am. J. Sci.* [3] **12**, (1876) 32); B. W. GERLAND (*Ber.* **10**, (1877) 1513, 1516); O. MANASSE (*Ann. Chem. Pharm.* **240**, (1887) 23); HOLVERSCHEIT (*Inaug.-Diss. Berlin* **1890**); nach Reduktion mit Zn: GOOCH u. GILBERT (*Sill. Am. J. Sci.* [4] **15**, (1903) 389); — nach Reduktion mit HCl: CAMPAGNE (*Ber.* **36**, (1903) 3164; *Bull. Soc. Chim.* [3] **31**, (1904) 962; *Monit. scient.* [4] **19**, (1905) 353); vgl. GOOCH u. STOOKEY (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 456); — Einfluß von MoO_3 auf die Titration mit $KMnO_4$: HOLVERSCHEIT; — Titration neben WO_3: ROSENHEIM (*Ann. Chem.* **251**, (1889) 197).

Titration von VO und V_2O_3 mit $KMnO_4$: CZUDNOWICZ (*Pogg.* **120**, (1863) 17); PICCINI (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 204).

Titration mit $FeSO_4$: LINDEMANN (*Inaug.-Diss. Jena* **1878**; *Z. anal. Chem.* **18**, (1879) 99);

RIDSDALE (*Chem. N.* **57**, (1888) 83); WILLIAMS (*J. Soc. Chem. Ind.* **21**, (1902) 389; *C.-Bl.* **1902**, I, 1027).

Jodometrische Bestimmung (nach HOLVERSCHEIT): HOLVERSCHEIT, BROWNING (*Z. anorg. Chem.* **13**, (1897) 113); GOOCH u. GILBERT (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 174).

Titration mit Jod in alkalischer Lsg.: BROWNING (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 158; **13**, (1897) 113, 427).

IV. Kolorimetrische Bestimmung. — v. KLECKI (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 374); MAILLARD (*Bull. Soc. Chim.* [3] **23**, (1900) 422, 559; mittels H_2O_2).

V. Trennung des Vanadins von anderen Körpern. — *Von den Alkalien:* CARNOT (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1850; **105**, (1887) 119); KRÜSS u. OHNMAIS (*Ann. Chem.* **263**, (1891) 39); — von K: GERLAND (*Ber.* **10**, (1877) 1216); — mittels $Pb(C_2H_3O)_2$: ROSCOE (*Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 386, 433; **10**, (1871) 223); — als NH_4VO_3: GERLAND (a. a. O. u. **10**, (1877) 1513); — durch Fällg. des V als Schwefelvanadin: NORBLAD (*Upsala Univ. Årsskr.* **1874**).

Von den alkalischen Erden (Ca, Sr, Ba): v. HAUER (*J. pr. Chem.* **69**, (1856) 385); MANASSE (*Ann. Chem. Pharm.* **240**, (1887) 23); HALBERSTADT (*Z. anal. Chem.* **22**, (1883) 1).

Von Aluminium: BETTENDORFF (*Pogg.* **160**, (1877) 126); FRIEDEL u. CUMENGE (*Compt. rend.* **128**, (1899) 532); DUPARC u. PEARCE (*Arch. sci. phys. nat.* [4] **9**, (1900) 493); GLASMANN (*J. russ. phys.-chem. Ges.* **36**, (1904) 314; *C.-Bl.* **1904**, I. 1537); — Bestimmung neben Al: RIDSDALE (*Chem. N.* **57**, (1888) 83).

Von Arsen: P. FERNANDEZ Y CHÁVARRI (*Inaug.-Diss. Halle-Wittenberg* **1886**); CARNOT (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1803; s. dazu HOLVERSCHEIT (*Inaug.-Diss. Berlin* **1890**); FRIEDHEIM u. MICHAELIS (*Ber.* **28**, (1895) 1417); THEOPHIL FISCHER (*Inaug.-Diss. Rostock* **1894**); CHARLES FIELD u. E. F. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 1051).

Von Blei: HALBERSTADT (*Z. anal. Chem.* **22**, (1883) 1); TH. FISCHER (*Inaug.-Diss. Rostock* **1894**).

Von Chrom bzw. Chromsäure: EDO CLAASSEN (*Am. Chem. J.* **7**, (1885—1886) 349; **8**, (1886) 437); v. KLECKI (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 381); TH. FISCHER (*Inaug.-Diss. Rostock* **1894**); NICOLARDOT (*Compt. rend.* **138**, (1904) 810). — Bestimmung neben Chrom: RIDSDALE (*Chem. N.* **57**, (1888) 83); CAMPAGNE (*Bull. Soc. Chim.* [3] **31**, (1904) 962); — neben kleinen Mengen Chrom: W. F. HILLEBRAND (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 461).

Von Eisen: BETTENDORFF (*Pogg.* **160**, (1877) 126); FRIEDEL u. CUMENGE (*Compt. rend.* **128**, (1899) 532); O. P. FRITCHLE (*Chem. N.* **82**, (1900) 258); DUPARC u. PEARCE (*Arch. sci. phys. nat.* [4] **9**, (1900) 493); GLASMANN (*C.-Bl.* **1904**, I. 1537); — mittels $(NH_4)_2S$: L. BLUM (*Z. anal. Chem.* **39**, (1900) 156); — elektrolytische Trennung: A. CLASSEN (*Ber.* **14**, (1881) (2783); R. E. MYERS (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1124).

Von Fluorwasserstoff: EPHRAIM (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 71).

Von Gallium: LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Compt. rend.* **97**, (1883) 295).

Von Kieselsäure: durch HFl und konz. H_2SO_4: BERZELIUS; ROSCOE (*Ann. Chem. Pharm. Suppl.* **6**, (1868) 77); BÖTTGER (*J. B. des phys. Vereins Frankfurt a. M.* **1871** u. **1872**, 18); — durch konz. H_2SO_4: FRITZSCHE (*Ann. Chem. Pharm.* **78**, (1851) 338); — durch Verflüchtigung des V_2O_5 im HCl-Strome als $VOCl_3$: FRIEDHEIM u. CASTENDYCK (*Ber.* **33**, (1900) II. 1611). — Technische Trennung: H. HERRENSCHMIDT (*Compt. rend.* **139**, (1904) 635, 862).

Von Molybdän: ŠAFAŘIK (*Sitz.-Ber. Akad. Wien* **33**, (1858) 1); v. HAUER (*Sitz.-Ber. Akad. Wien.* **39**, (1860) 448); W. GIBBS (*Am. Chem. J.* **4**, (1882—1883) 377; **5**, (1883—1884) 361, 391); CARNOT (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1803); LUDWIG MILCH (*Inaug.-Diss. Berlin* **1887**); TRUCHOT (*Ann. Chim. anal. appl.* **7**, (1902) 167); — elektrolytische Trennung: R. E. MYERS (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1124). — Bestimmung neben Molybdänsäure: ROSENHEIM u. FRIEDHEIM (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 313); FRIEDHEIM u. EULER (*Ber.* **28**, (1895) 2067); HINTZ u. WEBER (*Z. anal. Chem.* **35**, (1896) 81); BROWNING u. GOODMAN (*Z. anorg. Chem.* **13**, (1897) 427); C. FRIEDHEIM (*Ber.* **29**, (1896) 2981); GLASMANN (*Ber.* **38**, (1905) 600).

Von Phosphorsäure: ROSCOE (*Ann. Chem. Pharm. Suppl.* **6**, (1868) 77); CARNOT (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1850; **105**, (1887) 119); HOLVERSCHEIT (*Inaug.-Diss. Berlin* **1890**); TH. FISCHER (*Inaug.-Diss. Rostock* **1894**); — Bestimmung neben Phosphorsäure: RIDSDALE (*Chem. N.* **57**, (1888) 83); ROSENHEIM u. FRIEDHEIM (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 313).

Von Thallium: TH. CARNELLEY (*J. Chem. Soc.* [2] **11**, (1873) 323).

Von Uran: H. C. BOLTON (*Am. Chemist* **5**, (1874—1875) 363); O. P. FRITCHLE (*Chem. N.* **82**, (1900) 258).

Von Wolfram: ŠAFAŘIK (*Ann. Chem. Pharm.* **109**, (1859) 84); VON HAUER (*Sitz.-Ber. Akad. Wien, math.-natw. Cl.* **39**, (1860) 448); W. GIBBS (*Proc. Am. Acad.* **18**, (1882—1883) 232); A. ROSENHEIM (*Ann. Chem.* **251**, (1889) 197); C. FRIEDHEIM (*Ber.* **23**, (1890) 353); TH. FISCHER (*Inaug.-Diss. Rostock* **1894**). — Ueber die Bestimmung von V neben WO_3 außerdem: F. ROTHENBACH (*Ber.* **23**, (1890) 3050); A. ROSENHEIM (*Ber.* **23**, (1890) 3208); ROSENHEIM u. FRIEDHEIM (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 313).

Von Zink (sowie von Co, Ni, Mn, Bi, Cu, Cd): HALBERSTADT (*Z. anal. Chem.* **22**, (1883) 1).

Ueber die quantitative Trennung des V mittels der Löslichkeit des Ammoniumvanadylrhodanids in organischen Lösungsmitteln: KOPPEL u. GOLDMANN (*Z. anorg. Chem.* **36**, (1903) 281). —

VI. *Bestimmung des V. in Stahl, Gusseisen usw.* — SCHNEIDER (*Oesterr. Ztschr. für Berg- u. Hüttenwesen* **40**, (1892) 471); H. FORESTIER (*Bull. Soc. Chim.* [3] **13**, (1895) 589); CAMPAGNE (*Ber.* **36**, (1903) III. 3164); — in Puddelschlacken: L. BLUM (*Z. anal. Chem.* **39**, (1900) 156); — in Erzen und Legierungen: PROCTER SMITH (*J. Soc. Chem. Ind.* (**20**, (1901) 1183); D. T. WILLIAMS (*J. Soc. Chem. Ind.* **21**, (1902) 389); NICOLARDOT (*Compt. rend.* **136**, (1903) 1548); CAMPAGNE (*Bull. Soc. Chim.* [3] **31**, (1904) 962; *Monit. scient.* [4] **19**, (1905) I. 353); — in Eisenerzen: O. LINDEMANN (*Z. anal. Chem.* **18**, (1879) 99); — in Magnetiten: J. WALZ (*Am. Chemist* **6**, (1875—1876) 453); E. CLAASSEN (*Am. Chem. J.* **7**, (1885—1886) 349); — Nachweis in Eisenerzen mit dem Lötrohr: C. M. STILLWELL (*Am. Chemist* **7**, (1876—1877) 41); — Analyse von Vanadinerzen etc.: R. D. THOMSON (*J. pr. Chem.* **42**, (1847) 434); R. APJOHN (*Chem. N.* **26**, (1872) 183); V. ROUSSEL (*Compt. rend.* **77**, (1873) 1102); A. HAYES (*Chem. N.* **31**, (1875) 166; **32**, (1875) 34); L'HÔTE (*Compt. rend.* **104**, (1887) 990; *Ann. Chim. Phys.* [6] **22**, (1891) 409); CH. FIELD u. EDGAR F. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 1051); W. F. HILLEBRAND (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 461; *Am. J. Sci.* [4] **6**, (1898) 209); O. P. FRITCHLE (*Chem. N.* **82**, (1900) 258); — Nachweis in Meteoriten: R. APJOHN (*J. Chem. Soc.* **27**, (1874) 104); B. HASSELBERG (*Oefvers. K. Vet.-Akad. Förhandl.* **56**, (1899) 131); — Bestimmung von V_2O_3 in Roscoelith: F. A. GENTH (*Am. J. Sci.* [3] **12**, (1876) 32).

Verbindungen des Vanadins.

Vanadin und Sauerstoff.

I. *Uebersicht und Nomenklatur der Oxyde.* — A. V_2O, Vanadinoxydul (?) S. 73. — B. VO, Vanadooxyd (Vanadinoxyd) S. 73. — C. V_2O_3, Vanadioxyd (Vanadintrioxyd) S. 75. — D. V_2O_4 (oder VO_2), Vanadyloxyd (Vanadintetroxyd oder -dioxyd) S. 76. — E. Intermediäre Oxyde S. 78. — F. V_2O_5, Vanadinpentoxyd (Vanadinsäure) S. 80.

II. *Sich davon ableitende Verbindungen.* — Von B: Vanadosalze; von C: Vanadisalze; von D. Vanadylsalze und Vanadite; von F. Vanadiumsalze und Vanadate.

III. *Synomyma:* Für V_2O: Vanadinsuboxyd, Vanadaoxyd v. WERNER — Für VO: Vanadinoxydul der alten Auflage; Vanadindioxyd, Vanadyl. ROSCOE. — Für V_2O_3: Vanadinsesquioxyd der alten Auflage, Vanadinsuboxyd von BERZELIUS. Vanadintrioxyd (s. o.) von ROSCOE. — Für V_2O_4: Vanadinige Säure, Vanadinoxyd BERZELIUS. Vanadintetroxyd (s. o.) von ROSCOE. Hypovanadic Oxyd von CROW. Vanadioxyd von WERNER. — Für V_2O_5: Vanadanoxyd von WERNER.

Im Folgenden werden lediglich die unter I) genannten Namen benutzt, die eine klare Unterscheidung der einzelnen Körperklassen beim Sprachgebrauche ermöglichen. Die Namen Vanadooxyd und Vanadioxyd sind nach dem Vorschlage von WERNER (Neue Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie (1905) S. 14) gewählt; die bei A und F vorausgestellten, bei B bis D in Klammern gesetzten Namen entsprechen der Nomenklatur der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs.

A. V_2O (?). *Vanadinoxydul.* — Ist vielleicht das braune Oxyd, das sich beim Erhitzen des met. V an der Luft zuerst bildet. ROSCOE (s. S. 66). — Nach HITTORF (s. S. 64) entsteht V_2O bei der Reduktion von V_2O_5 mit Al nach dem GOLDSCHMIDT'schen Verfahren; KOPPEL u. KAUFMANN halten jedoch das Reaktionsprodukt für ein Gemenge von VO und metallischem Vanadin.

B. VO. *Vanadooxyd* (*Vanadinoxyd*). a) *Wasserfreies.* — Leitet man den Dampf des $VOCl_3$, mit viel trockenem H gemischt, durch ein mit Kohle gefülltes rotglühendes Verbrennungsrohr, so setzen sich am äußersten Ende des Rohres chlorarme feste Oxychloride ab; ein anderer Teil des $VOCl_3$ wird zu Vanadooxyd reduziert und bleibt als metallglänzendes graues Pulver bei der Kohle. Dieses Gemenge von VO und Kohle wird durch heftiges Glühen im H-Strome chlorfrei erhalten. Es liefert bei der Verbrennung

eine 68 % C entsprechende Menge CO_2 und eine 30.7 % VO (oder 96 bis 96.1 % des C-freien Anteils) entsprechende Menge V_2O_5. — VO löst sich nicht in W.; in verd. SS. löst es sich unter Entwicklung von H mit lavendelblauer Farbe zu Vanadosalz. Die Lösung eines solchen wird auch erhalten, wenn man die kirschrote Lsg. von V_2O_5 in kochender konz. H_2SO_4 mit 50 Tln. W.; verdünnt und mit Natriumamalgam, Zn oder Cd, im letzteren Falle am besten unter Zusatz von Pt, erwärmt, bis sie Lackmus kräftig bleicht und violett oder lavendelfarben geworden ist. Das V_2O_5 hat dann, wie sich durch Oxydation mit $KMnO_4$ feststellen läßt, bei Anwendung von Zn 26.35, von Cd 25.8, von Natriumamalgam 26.6 % O abgegeben, ist somit zu VO geworden (ber. 26.32 % O). Roscoe (*Ann. Pharm. Suppl.* **6**, (1868) 95). — Nach J. T. Brierley (*J. Chem. Soc. London* **49**, (1886) 822; *J. B.* **1886**, 454) wird auch durch elektrolytische Reduktion einer Lsg. von V_2O_4 in verd. H_2SO_4 schließlich eine lavendelblaue Lsg. erhalten. — Die violette Vanadosalzlösung absorbiert lebhaft O und färbt sich dabei, wenn sie mit Zn nahezu neutralisiert war, rasch schokoladebraun unter B. von V_2O_3; sie färbt sich, wenn sie freie Säure enthält, beim Durchleiten von Luft durch B. von V_2O_4 rein blau. — Die violette Lsg. entfärbt infolge ihres Reduktionsvermögens Indigblau und andere Pflanzenfarbstoffe; mit NH_3 oder KOH scheidet sie b) aus. Roscoe.

b) *Wasserhaltiges. Vanadohydroxyd.* — Aus der violetten Lösung der Vanadosalze mit NaOH oder KOH. Braun; äußerst leicht oxydierbar. Roscoe. Aus der nach Brierley dargestellten Lösung (s. bei a.) fällen Basen gallertiges, tief purpurrotes $V(OH)_2$. S. auch L. Schucht (*Berg- u. Hüttenm. Ztg.* **39**, (1880) Nr. 15, 121; *Z. anal. Chem.* **22**, (1883) 241). —

c) *Vanadosalze.* — Die sich vom Vanadooxyd ableitenden Salze sind nach der allgemeinen Formel VX_2 zusammengesetzt und mit den Salzen des Mg und der zweiwertigen Metalle $\overset{II}{Fe}$, $\overset{II}{Cr}$, $\overset{II}{Mn}$ isomorph. — A. Piccini (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 204; *C.-Bl.* **1899**, I, 472) und A. Piccini u. L. Marino (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 55; *C.-Bl.* **1902**, II. 884) haben durch elektrolytische Reduktion schwefelsaurer Lsgg. von V_2O_5 bzw. von VCl_3-Lsgg. zahlreiche derartige Salze dargestellt. Hierbei ist die größte Vorsicht nötig, um aus den Lsgn. und aus den mit denselben in Berührung stehenden Gasräumen die kleinsten Spuren Luft zu entfernen, welche sonst eine rasche Oxydation herbeiführen würden. Die Elektrolyse wurde deshalb in einer Atmosphäre von CO_2 oder im Vakuum vorgenommen. Näheres über den Apparat und die Vorsichtsmaßregeln s. im Original. Andere Darstellungsmethoden vgl. unter a).

Die Vanadosalze gehören zu den kräftigsten Reduktionsmitteln der anorganischen Chemie. Ihre neutralen und sauren Lsgg. absorbieren sehr energisch O (s. oben), zersetzen das W. unter H-Entwicklung und wirken sehr energisch auf viele organische Substanzen (s. oben). — In einer Lsg. von VSO_4 erzeugt NaOH eine grauviolette Fllg. von $V(OH)_2$, die sich unter H-Entwicklung sofort schmutziggrün färbt unter B. von $V(OH)_3$. — Na_2CO_3 bewirkt einen violetten Nd. von VCO_3, der sich unter Entw. von H u. CO_2 sofort in $V(OH)_3$ umwandelt. — Na_2S gibt grauviolette Fllg. (VS ?), die unter Entw. von H und H_2S hellgrün wird. — KNO_3 und HCl veranlaßt die Entw. von NO. Die violette Fl. wird sofort hellrot, dann dunkelrot, später braun, darauf bläulich und schließlich grün. VSO_4 absorbiert NO in analoger Weise wie $FeSO_4$ und $CrSO_4$. Die violette Lsg. wird zuerst braun, später grün und scheidet dann grüne Flocken ab. — Salze des Sn, Ag, Au, Pt, Hg und Cu werden durch Vanadosulfatlsg. zu den entsprechenden Metallen reduziert. Beim Cu wurde nachgewiesen, daß

die Reaktion: $2VSO_4 + CuSO_4 = V_2(SO_4)_3 + Cu$ quantitativ verläuft (die Chromosalze liefern nur Cu_2O). Piccini u. Marino.

C. V_2O_3. *Vanadioxyd* (*Vanadintrioxyd*). a) *Wasserfreies.* — 1. Man reduziert V_2O_5 durch H bei Rotglut. Dieselbe Verbindung entsteht bei beginnender und bei heftiger Rotglut, Berzelius, Ditte (*Compt. rend.* **101**, (1885) 1487); auch bei Weißglut, Roscoe (a. a. O. 99). Vgl. Šafařik (*Sitz.-Ber. Akad. Wien* **33**, (1858) 1) u. Czudnowicz (*Pogg.* **120**, (1863) 32). — Vanadinpentoxyd kommt in H noch weit unter Glühhitze in helles Erglühen. Šafařik (*Sitz.-Ber. Akad. Wien* **47**, II. (1863) 246). — Wandte man kristallisiertes V_2O_5 an, so bleibt es bei der Reduktion kristallinisch. Berzelius. Gegenwart von 1 % P_2O_5 in dem V_2O_5 verhindert fast jede Reduktion durch Wasserstoff. Roscoe (*Ann. Pharm. Suppl.* **6**, (1868) 85). — Ist das V_2O_5 nicht vollständig frei von V_2O_4, so ist es nicht möglich durch Reduktion im H-Strome bei Rotglut reines V_2O_3 zu erhalten (?). Ditte (*Compt. rend.* **101**, (1885) 1487). — 2. Durch Schmelzen von V_2O_5 im Kohlentiegel. Berzelius. — 3. Bildet sich beim Durchleiten eines Gemenges von $VOCl_3$ und H durch ein glühendes Rohr. Roscoe. — 4. Beim Erhitzen von Ammoniummetavanadat, NH_4VO_3, unter Luftabschluß. Ditte (*Compt. rend.* **101**, (1885) 1487; *J. B.* **1885**, 560). — 5. Ein Gemenge von NH_4VO_3 wird mit überschüssigem S oder mit Ammoniumoxalat erhitzt. Ditte. — 6. Man schmilzt V_2O_5 mit überschüssigem KCN zusammen und zieht die Schmelze mit Wasser aus, Ditte. [Wahrscheinlich entstehen bei 4 bis 6, sicher aber bei 6, Verbindungen, die nur V_2O_4 und V_2O_3 bzw. auch K_2O enthalten. W. P.]. — 7. V_2O_5 verwandelt sich beim Erhitzen auf 1750° in V_2O_3. A. A. Read (*J. Chem. Soc. London* **65**, (1894) 313; *C.-Bl.* **1894**, I. 717).

Nach 1. dargestellt, schwarz, halb metallglänzend, von schwarzem Pulver. Berzelius. Spez. Gew. 4.72 bei 16°. Šafařik. Nach 2. dargestellt, zusammenhängende, leicht zerreibliche Masse von der Farbe und dem Glanz des Graphits. Berzelius. Nach 3. schwarze, glänzende Kristalle. Roscoe. Im heftigsten Gebläsefeuer unschmelzbar. Guter elektrischer Leiter. — Beim Erhitzen entzündet es sich und verbrennt wie Zunder unter Zurücklassung eines schwarzen Oxyds. An der Luft fängt es nach einiger Zeit an, sich zu oxydieren, um so leichter, bei je niedrigerer Temp. es gebildet wurde, Berzelius, und verwandelt sich nach mehreren Monaten in kleine indigblaue Kristalle von V_2O_4 (s. unten). Roscoe (*Ann. Pharm. Suppl.* **6**, (1868) 99). — NH_3 verwandelt bei Weißglut in das Nitrid, VN. Roscoe. — Färbt W. in dem Maße, wie es sich oxydiert, grün. (Vgl unten S. 79.) — SS. und Alkalien lösen das Sesquioxyd erst, wenn es sich oxydiert hat. Selbst kochende Säuren lösen es nicht, mit Ausnahme der HNO_3, welche es mit blauer Farbe unter Entw. von NO aufnimmt. Berzelius. Nach Šafařik (*Sitz.-Ber. Akad. Wien.* **47**, (1863) II. 246) löst heiße, mäßig verdünnte HCl ziemlich reichlich zu einer dunkel schwarzgrünen Fl., die mit NH_3 übersättigt dunkel schwarzgraue Flocken absetzt. — Wird durch Cl in der Hitze in Vanadinoxytrichlorid und V_2O_5 zersetzt: $3V_2O_3 + 6Cl_2 = V_2O_5 + 4VOCl_3$. (Gef. 40.40, Berzelius, bis 39.79 % V_2O_5, Roscoe; ber. 40.42 % V_2O_5). — $KMnO_4$ oxydiert bei Gegenw. von H_2SO_4 zu V_2O_5; bei Luftabschluß nehmen 100 Tle. V_2O_3 21.35 % O auf (ber. 21.28 %). Roscoe. — Ueber die Einwirkung von NO, NO_2 und N_2O auf V_2O_3 s. Sabatier u. Senderens (*Compt. rend.* **114**, (1892) 1431; **115**, (1892) 236; **120**, (1895) 618).

b) *Wasserhaltiges.* $V(OH)_3$, *Vanadihydroxyd.* — Entsteht als flockiger grüner Nd., wenn man die Lsgn. von Vanadisalzen (s. unten) mit NH_3, den Hydroxyden oder Karbonaten der Alkalien oder alkalischen Erden versetzt. Unlöslich im Ueberschuß von KOH; Weinsäure verhindert die Fllg. durch KOH. Färbt sich durch Oxydation rasch braun. In SS. löslich zu Vanadisalzen. J. Locke u. G. H. Edwards (*Am. Chem. J.* **20**,

(1898) 594; *Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 378). A. Cioci (*Gazz. Chim. Ital.* **29**, (1899) I. 300; *Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 308); Piccini u. Brizzi (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 394). — In wässeriger HFl löst es sich zu VFl_3. Petersen (*J. pr. Chem.* [2] **40**, (1889) 44).

c) *Vanadisalze.* — Sie sind nach dem Typus VX_3 zusammengesetzt und zeigen Isomorphismus und Analogie mit den Salzen von $\overset{III}{Al}$, $\overset{III}{Fe}$ und besonders $\overset{III}{Cr}$, was besonders in der Bildung von Alaune, in den Trihalogenverbindungen, in den Sulfocyaniden, in den Doppeloxalaten usw. zum Ausdruck kommt. — Man erhält dieselben: 1. Wenn man zu der verd. Lsg. von V_2O_5 in H_2SO_4 überschüssiges Mg hinzusetzt. Die Farbenänderung ist dieselbe wie bei der Bildung von B, bleibt aber beim Grün stehen. Roscoe. — 2. Wenn man die lavendelblaue Lsg. von B (vgl. z. B. S. 74) durch einen Ueberschuß von Zn neutralisiert und nach Entfernung des überschüssigen Zn Luft hindurchleitet, bis die Fl. dunkelbraun geworden. Bei Zusatz einiger Tropfen Säure wird die braune Lsg. grün. — Nach (1) verliert die Vanadinsäure 17.64% O (ber. 17.54), nach (2) nimmt das Vanadooxyd 13.00 (ber. 11.91) % O auf, und absorbiert die grüne Lsg. dieselbe Menge O (gef. 10.82) wie die braune (gef. 12.13). Roscoe (*Ann. Pharm. Suppl.* **6**, (1868) 99). — 3. Eine Lsg. von Vanadyldichlorid, $VOCl_2$, wird mit Natriumamalgam im H-Strome reduziert, mit NH_3 aus der grünen Lsg. $V(OH)_3$ ausgefällt und letzteres bei sorgfältigem Ausschluß von Luft in SS. gelöst. Locke u. Edwards (*Am. Chem. J.* **20**, (1898) 594). — 4. Durch Reduktion von V_2O_5 in wässeriger Lsg. mit HBr und HJ. Gooch u. Curtis (*Sill. Am. J. Sci.* [4] **17**, (1904) 41; *Z. anorg. Chem.* **38**, (1904) 246). — 5. Durch elektrolytische Reduktion der Lsgg. von V_2O_5 oder V_2O_4 in H_2SO_4, bis sie grün geworden sind und durch KOH grün gefällt werden. A. Cioci (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 308); Piccini u. Brizzi (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 394); A. Bültemann (*Z. f. Elektrochem.* **10**, (1904) 141; *C.-Bl.* **1904**, I. 784).

Die Lsgn. der Vanadisalze sind grün gefärbt oxydieren sich bei Luftzutritt sehr energisch und reduzieren Silber-, Mercuri- und Cuprisalze (vgl. S. 112). Ueber das Verhalten gegen KOH s. oben und S. 112 unter A a).

D. V_2O_4 (oder VO_2). *Vanadyloxyd* (*Vanadintetroxyd*, *Vanadindioxyd*). a) *Wasserfreies.* — 1. Man erhitzt ein inniges Gemenge von 5 Tln. V_2O_3 mit 6 Tln. V_2O_5 (d. h. gleichviele Mol.) bis zum starken Glühen bei Luftabschluß. Berzelius oder 2. das Dioxydhydrat im Vakuum, Berzelius, oder unter CO_2. Crow (*J. Chem. Soc. London* [2] **30**, (1876) 454). — 3. Man schmilzt V_2O_5 in einem Platintiegel und leitet mit Hilfe von Platinelektroden einen galvanischen Strom hindurch. Die Masse wird unter starker Gasentwicklung allmählich teigig und leitet jetzt auch in der Kälte die Elektrizität vgl. d. Bd. S. 86. Nach dem Auskochen des überschüssigen V_2O_5 mit NaOH bleibt D, a zurück. Buff u. Wöhler (*Ann. Pharm.* **110**, (1859) 277; *J. B.* **1859**, 37). — 4. Man setzt V_2O_3 mehrere Monate der Luft aus, wobei es 10.13 (ber. 10.64) % O aufnimmt. Roscoe. — 5. Entsteht beim Rotglühen des Oxychlorides $V_2O_4,4HCl,3H_2O$ in CO_2, doch bleiben so einige Prozente V_2O_5 unverändert. Crow. — 6. V_2O_5 wird mit kristallisierter Oxalsäure zusammen geschmolzen, bis eine grünlich blaue, in W. vollständig l. Masse von Vanadyloxalat entstanden ist, und diese bei Luftabschluß geglüht. Guyard (*Bull. Soc. Chim. Paris* [2] **25**, (1876) 350). — 7. Man glüht NH_4VO_3 bei Luftabschluß. Enthält so etwas V_2O_3, V_2O_5, Berzelius, und wahrscheinlich Stickstoff. Roscoe (*Ann. Pharm. Suppl.* **7**, (1870) 70); Ditte (*Compt. rend.* **101**, (1885) 1487). — 8. Man erhitzt V_2O_5 mit rotem Phosphor. Das gebildete V_2O_4 verbindet sich mit dem entstandenen P_2O_5 zu einem Salz Ditte (*Compt. rend.* **101**, (1885)

1487) oder läßt 9. SO_2 bei Rotglut auf V_2O_5 einwirken; die Reduktion geht sehr langsam vor sich. DITTE. — 10. Erhitzt man (SiO_2-haltiges) V_2O_5 stundenlang in einem Gasofen auf helle Rotglut, so bilden sich darin infolge der Reduktion durch die Flammengase unschmelzbare Krusten von V_2O_4. Nach dem Ausziehen des unveränderten V_2O_5 mit ammoniakalischem W. erhält man V_2O_4 als dunkelblaues Kristallpulver. W. P. (noch nicht veröffentlicht).

Das Dioxyd ist nach (1) wegen vorausgegangener Schmelzung des V_2O_5 zusammengebacken, nach (2) schwarz, erdig; nach (3) u. (10) ein glänzendes, dunkel stahlfarbenes, schweres Kristallpulver; (4) bildet kleine indigblaue Kristalle; (9) schöne glänzende dunkelblaue Nadeln. — Schmilzt nicht bei der Erweichungstemp. des Glases. — [Das nach (10) dargestellte Kristallpulver schmilzt bei Luftabschluß im Knallgasgebläse bei der Schmelztemp. des Pt noch nicht. Bei Luftzutritt schmilzt es langsam unter Oxydation zu V_2O_5. W. P.] — Neutral gegen Pflanzenfarben. — (2) verliert beim Erhitzen in einem Strome von trockenem H 9.32 % an Gewicht (ber. 9.61) und wird zu V_2O_3. BERZELIUS. (3) gibt bei der Behandlung mit HNO_3 107.42, WÖHLER, (4) beim Rösten 108.57 (ber. 109.61) % V_2O_5. Bei längerer Einwirkung der Luft werden die blauen Kristalle allmählich unter B. eines Hydrates dunkelolivengrün. ROSCOE. (5) ist dunkelgrün, amorph, leicht in SS. und Alkalien löslich, zieht allmählich W. und O aus der Luft an. CROW. — Ueber die Zusammensetzung des Dioxyds s. auch dessen Verbindungen mit Säuren.

b) *Wasserhaltiges.* $V_2O_4,2H_2O$. *Vanadylhydroxyd.* — Man fällt Vanadylsulfat, welches man zuvor durch nicht überschüssigen H_2S oder durch Kochen der sauren Lsg. mit A. vollständig von V_2O_5 befreit hat mit sehr wenig überschüssigem Na_2CO_3, wodurch eine farblose Fl. und ein grauweißer Nd. erhalten wird, den man bei Luftabschluß wäscht und trocknet. BERZELIUS. Ist die Fl. blau, so fehlt es an Na_2CO_3, ist sie braun, so ist dasselbe überschüssig und enthält Dioxydhydrat gelöst, ist sie grün, so enthielt die Lsg. V_2O_5. — Nach CZUDNOWICZ (*Pogg.* **120**, (1862) 40) werden die Vanadindioxydsalze durch Na_2CO_3 nicht gefällt, nach GUYARD (*Bull. Soc. Chim. Paris* [2] **25**, (1876) 353) ist der Nd. Natriumvanadit. Vgl. unten.

Enthält oft eine Spur CO_2; es ist grau, (schwarz, auf dem Bruche glasig, CROW), zeigt bei partieller Oxydation einen Stich ins Braune und rötet feuchtes Lackmuspapier erst nach einigen Stunden durch B. von Vanadinsäure. (Vgl. unten, S. 86). — Beim Erhitzen im Vakuum verliert es alles W. und geht in VO_2 über. BERZELIUS. — Es verliert bei 100° im CO_2-Strome 24.09 % H_2O (4 Mol. = 24.64 %). CROW. — Löst sich leicht in SS. und Alkalien. BERZELIUS. CROW.

	In trocknem Vakuum.		CROW (Mittel).
2V	102.4	35.01	
4O	64	21.88	21.87
$7H_2O$	126.1	43.11	42.92
$2VO_2,7H_2O$	292.5	100.00	

c) *Vanadylverbindungen.* α) Mit Säuren: *Vanadylsalze.* — Das geglühte Oxyd löst sich langsam, das Hydrat leicht in Säuren. Die Lsgg. des V_2O_5 in SS. werden durch Wasserstoff, HNO_2,SO_2,H_3PO_3, durch H_2S unter Abscheidung von S, durch HCl, HBr, HJ unter Entwicklung von Cl bezw. Br und J (vgl. jedoch unter V_2O_3), durch Oxalsäure, Zitronen- oder Weinsäure, Zucker, A., Methylalkohol, GUYARD), durch die Oxydulsalze mehrerer Metalle und durch Metalle (vgl. jedoch unter B und C, b) zu Vanadylsalzen reduziert. BERZELIUS. — Alkohol, HCl, Traubenzucker und Formalin wirken nur wenig energisch, Hydroxylamin sehr glatt; am zweckmäßigsten ist SO_2 in mäßig verd. wss. Lsgg. bei höherer Temperatur. In konz. H_2SO_4 wird V_2O_5 auch beim stundenlangen Einleiten von SO_2 weder in der Kälte noch in der Hitze reduziert, da die Reaktion: $V_2O_5 + SO_2 = V_2O_4 + SO_3$ umkehrbar ist. KOPPEL u. BEHRENDT (*Z. anorg. Chem.* **35**,

(1903) 154). — Bei Anwendung von SO_2 verliert V_2O_5 8.94, bei Anwendung von H_2S 9.10% O (ber. 8.77%). Roscoe. Czudnowicz (*Pogg.* **120**, (1863) 40) erhielt mit H_2S weit höhere Zahlen. — Oxydiert man die *saure* Lsg. (vgl. V_2O_3) des Vanadooxyds, VO oder V_2O_2, durch einen Luftstrom, so entsteht Dioxyd, indem das Oxydul 20.9 bis 23.4 % O aufnimmt (ber. 23.81%). Roscoe.

Die wasserfreien Salze sind braun oder grün, die wasserhaltigen teils dunkel-, teils mittel-, teils hellblau. Sie lösen sich größtenteils in Wasser. Berzelius. — Einige kommen außerdem in einer unlöslichen Modifikation vor. Gerland (vgl. S. 104) (*Ber.* **9**, (1876) 869).

Die Lsgg., auch die basischen, haben eine schöne mittelblaue Farbe, Berzelius, sie sind rein blau, Roscoe, vom Ansehen des $CuSO_4$, die neutralen merklich dunkler als die sauren. Czudnowicz. Sie trocknen gewöhnlich zu gummiartigen, zerfließlichen Massen ein (vgl. S. 104), Czudnowicz, Guyard, nur einzelne sind kristallisierbar (vgl. S. 105). — Siehe hierzu Koppel u. Behrendt (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 154), Koppel u. Goldmann (*Z. anorg. Chem.* **36**, (1903) 281), Koppel, Goldmann u. Kaufmann (*Z. anorg. Chem.* **45**, (1905) 345).

Die Lsgg. schmecken süßlich herb, ganz wie die der Ferrosalze. Sie färben sich bisweilen an der Luft grün. Sie geben mit überschüssigem NH_3 unter Entfärbung der Fl. einen braunen Nd. von Ammoniumvanadit, der sich in reinem W. mit brauner Farbe löst, mit den Hydroxyden und Karbonaten der Alkalien einen grauweißen Nd. von Hydrat, der sich bei überschüssigem Alkali mit brauner Farbe als Alkalivanadit löst, welches durch noch mehr Alkali gefällt wird; mit Alkalibikarbonaten erhält man einen grauweißen Nd., im Ueberschuß des Fällungsmittels mit blaßblauer Farbe löslich; mit $(NH_4)_2S$ einen schwarzbraunen Nd. von Vanadindisulfid, welches sich im Ueberschuß des Fällungsmittels mit tiefer Purpurfarbe löst; mit $K_4Fe(CN)_6$ einen gelben, sich an der Luft grün färbenden, in SS. nicht l. Nd.; mit $K_3Fe(CN)_6$ einen gelbgrünen gallertartigen Nd.; mit Galläpfelaufguß ein blauschwarzes, der Tinte ähnliches Gemisch, welches bei längerem Stehen schwarze Flocken von gerbs. Vanadyloxyd absetzt. H_2S wirkt nicht ein. Zn fällt kein Vanadin. Berzelius. — Nach Czudnowicz sind die Reaktionen bei der großen Veränderlichkeit der Ndd. trügerisch. Es bleibt aber zweifelhaft, ob Czudnowicz mit reinen Dioxydlösungen gearbeitet hat. Vgl. oben.

β) Mit Basen: *Vanadite.* — Die Alkalisalze erhält man durch Auflösen des Oxyds in wss. Alkalien, die übrigen Salze, die sämtlich in W. unl. sind, durch Doppelzersetzung als pulvrige Niederschläge. Mit neutralen Alkalikarbonaten bildet das Dioxyd eine braune Lsg., welche neben Alkalivanadit Alkalibikarbonat enthält. Die Vanadite sind dunkelbraun. — Feucht oder mit W. bedeckt oxydieren sie sich an der Luft leicht unter anfänglich grüner Färbung. Die in W. gelösten Alkalivanadite entfärben sich an der Luft von oben nach unten und gehen in Vanadate über, ohne sich zuvor grün zu färben. Sie färben sich mit SS. blau, mit H_2S purpurrot durch B. von Vanadindisulfid, mit Galläpfeltinktur schwarzblau. Berzelius. — Bleiacetat erzeugt einen braunen, käsigen Nd., mit $Pb(NO_3)_2$ ist die Fllg. unvollständig und die Fl. wird (durch freie HNO_3) blau. Mit $AgNO_3$ entsteht ein schwarzer kristallinischer Nd., wie das Bleisalz basischer als das Alkalisalz, weshalb die Lösung durch die freigewordene S. blau wird. Crow. — Der Nd. enthält Silbervanadit, Silbervanadat und metallisches Silber. Koppel u. Goldmann (*Z. anorg. Chem.* **36**, (1903) 300).

E. *Intermediäre Vanadinoxyde.* I. *Von bekannter Zusammensetzung.* —
a) V_4O_7 (= V_2O_3,V_2O_4 oder $2VO,V_2O_5$). — Entsteht als dunkelblaues kristallinisches Pulver, wenn man V_2O_5 oder NH_4VO_3 mit überschüssigem As_2O_3 in einem Porzellantiegel, welcher sich in einem mit Kohle ausgefütterten Thontiegel befindet, bis zur Rotglut erhitzt.

Dasselbe Oxyd, nur nicht kristallisiert, erhält man, wenn man NH_4VO_3 mit As_2O_3 in einer Röhre bis zur Verflüchtigung des As_2O_3 erhitzt. Das Oxyd V_4O_7 bildet sich auch, wenn man NH_4VO_3 bei Rotglut mit SO_2 reduziert. DITTE (*Compt. rend.* **101**, (1885) 1487; *J. B.* **1885**, 560).

b) $3V_2O_4,V_2O_5$. — Von MANASSE (*Ann. Chem. Pharm.* **240**, (1887) 23; *J. B.* **1886**, 467) erhalten durch Auflösen von oxydhaltigem V_2O_5 in KOH als dunkelblaues, fast schwarzes Pulver von metallischem Glanz. (Vgl. die Bemerkung bei II, c.)

c) V_2O_4,V_2O_5. — Man erhält dasselbe als schöne glänzende Nädelchen oder kleinere dunkelblaue Kriställchen vom Glanz des krist. Siliciums, wenn man NH_4VO_3 an der Luft erhitzt, bis der Rückstand beinahe ganz geschmolzen ist, oder wenn man eine gewisse Menge des bei der Kalzination des NH_4VO_3 bei Luftabschluß erhaltenen Oxyds mit überschüssigen V_2O_5 zusammen erhitzt und die erkaltete Masse durch Auskochen mit verd. NH_3 vom überschüssigen V_2O_5 befreit. — Es löst sich nur sehr langsam in heißem konz. NH_3, indem es unter O-Aufnahme in NH_4VO_3 übergeht. Kochende HNO_3 oxydiert nur langsam, da sich die Kristalle an der Oberfläche mit einer Schicht von V_2O_5 bedecken. Heiße HCl löst es rasch zu einer dunkelbraunen Fl., die Vanadinoxychloride enthält. In geschmolzenem V_2O_5 löst es sich auf und erteilt ihm, selbst wenn es nur in geringer Menge zugegen ist, seine charakteristische blaue Farbe. DITTE (*Compt. rend.* **101**, (1885) 1487; *J. B.* **1885**, 560). — RAMMELSBERG (*Sitz.-Ber. Akad. Berlin* **1883**, I, 3; *J. B.* **1883**, 415) erhielt dieses Oxyd beim Glühen eines oxydhaltigen V_2O_5 mit Li_2CO_3 als schwarzen, aus mikroskopischen Kristallen bestehenden Rückstand. (Das von RAMMELSBERG u. DITTE erhaltene vermeintliche Oxyd ist jedenfalls ein Alkalivanadicovanadat, wie es sich stets beim Schmelzen von alkalihaltigem V_2O_5 unter Spratzen bildet; s. S. 90. W. P.

d) $3(V_2O_4,V_2O_5),8H_2O$. — Wird durch gelindes Erhitzen des Salzes $(NH_4)_2O,2V_2O_4,2V_2O_5,14H_2O$ (vgl. S. 96) erhalten. Es nimmt aus der Luft W. auf und zeigt dann obige Zusammensetzung. BRIERLEY (*J. Chem. Soc. London* **49**, (1886) 30; *J. B.* **1886**, 455).

e) $V_2O_4,2V_2O_5,8H_2O$. — Nach (1) dargestelltes V_2O_3 bildet an der Luft langsam etwas grün gefärbtes Oxyd, um so leichter, bei je niedrigerer Temp. es dargestellt wurde. BERZELIUS. Nach BRIERLEY (*J. chem. Soc. London* **49**, (1886) 30; *J. B.* **1886**, 457) hat dieses grüne Oxyd die Zusammensetzung $V_2O_4,2V_2O_5,8H_2O$. Es löst sich in verd. H_2SO_4 und gibt beim Neutralisieren mit KOH ein unlösliches Salz $5K_2O,2V_2O_4,4V_2O_5,H_2O$ (s. unter Vanadin und Kalium).

II. *Von nicht bekannter Zusammensetzung.* a) *Purpurfarbiges Vanadinoxyd.* — Schüttelt man Vanadylhydroxyd, welches 24 Stunden in nicht völlig verschlossenen lufthaltigen Gefäßen aufbewahrt war, mit W. und filtriert, so erhält man eine braungrüne Lösung des purpurfarbigen und des grünen Oxyds; das auf dem Filter rückständige Hydrat, mit frischem W. gewaschen, färbt dieses dunkelbraun; einer dritten Wassermenge teilt es nur noch Purpurfarbe mit, eine schön dunkelpurpurne Lsg. liefernd, die sich bei Luftabschluß hält, bei Luftzutritt grün, dann gelb färbt. — Teilt das auf dem Filter befindliche Hydrat dem Waschwasser keine Farbe mehr mit, so braucht man es nur einige Zeit der Luft darzubieten, worauf es dieselben Färbungen des W. hervorbringt. BERZELIUS.

b) *Grünes Vanadinoxyd.* — α) Ein inniges Gemenge von 1 T. V_2O_3 mit 6 Tln. V_2O_5 (1 Mol. auf 5 Mol.), oder von 5 Tln. VO_2 mit 11 Tln. V_2O_5 (1 Mol. auf 1 Mol.) bis zum Schmelzen erhitzt, liefert ein dunkelgrünes Glas (von VO_2,V_2O_5?), dessen Pulver sich in W. allmählich zur undurchsichtigen, grünen Fl. löst. — β) Läßt man das feuchte Vanadylhydroxyd an freier Luft austrocknen, wobei es sich braun, dann grün färbt, und bringt es in eine Flasche, die man mit W. füllt und verschließt, so erhält man eine undurchsichtige grüne Lsg., welche filtriert und im Vakuum über konz. H_2SO_4 abgedampft, eine schwarze, amorphe, rissige, völlig in W. lösliche Masse hinterläßt. — γ). Durch Vermischen wäßriger Lsgg. von Vanadylsalzen, die keine überschüssige Säure enthalten, und von Alkalivanadat erhält man eine dunkelgrüne Flüssigkeit. Ein Teil des erzeugten grünen Oxyds fällt, wenn die Lsgg. etwas konz. sind, nieder, weil es in W., welches ein anderes Salz enthält, schwer l. ist, das übrige kann durch NH_4Cl größtenteils gefällt werden. Der Nd. löst sich nicht in absol., wohl aber in A. vom spez. Gew. 0.86. Die wäßrige Lsg. des grünen Oxyds, so weit verdünnt, daß sie durchsichtig ist, erscheint schön grasgrün. — Wenig KOH färbt die Lsg. dunkler; die Fl. kann, wenn sie nicht zu stark verd. ist, zur Trocknis abgedampft werden (während sich die verd. durch B. von Kaliumvanadat gelb färbt). Der Rückstand löst sich in W. wieder mit grüner Farbe und gibt mit Erd- und Schwermetallsalzen grüne Niederschläge. Die Kaliumverbindung läßt sich als ein Gemisch von Kaliumvanadit und Kaliumvanadat betrachten (vgl. bei V und K). — Größere Mengen von KOH fällen aus der grünen Lsg. bei gelindem Erwärmen Kaliumvanadit (weil dieses in KOH-haltigem W. nicht l. ist), während Kaliumvanadat gelöst bleibt. — Auch NH_3 gibt mit der wss. Lsg. des grünen Oxyds ein grünes Gemisch; ebenso $(NH_4)_2CO_3$, während K_2CO_3 und Na_2CO_3 die Lsg. braun färben, ohne Niederschlag. BERZELIUS. (Siehe auch unter Vanadin und Kalium bzw. Natrium usw.).

c) *Gelbgrünes Vanadinoxyd.* — Man fällt ein neutrales Vanadylsalz durch Alkalidivanadat. Die trockene Verbindung gleicht b), löst sich aber schwieriger in W. mit mehr gelbgrüner Farbe und ist daraus vollständiger durch NH_4Cl fällbar. BERZELIUS.

d) *Pomeranzengelbes Vanadinoxyd.* — Man setzt die wss. Lsg. von a, b, oder c welche über 1% Oxyd enthalten muß, der Luft aus (ist die Lsg. verdünnter, so geht das Oxyd völlig in V_2O_5 über). Die Lsg. geht aus Grün in Gelb, dann in Orange über und hinterläßt beim Verdunsten blaßpomeranzengelbe Kristalle. die in 22½ Tln. W. mit Pomeranzenfarbe l. sind und sich beim Erhitzen unter Verlust von W. grün färben. Berzelius.

F. V_2O_5. *Vanadinpentoxyd. Vanadinsäure.* — *Modifikationen des V_2O_5*: Nach Ditte (*Compt. rend.* **101**, (1885) 698; *J. B.* **1885**,557) soll V_2O_5 in mehreren Modifikationen vorkommen, die sich durch Hygroskopizität, Löslichkeit usw. von einander unterscheiden. Nach Ephraim (*Das Vanadin und seine Verbindungen. Stuttgart* **1904**, S. 48) sind aber Ditte's Angaben sehr unwahrscheinlich.

Uebersicht: I. Wasserfreies V_2O_5. 1. Bildung, S. 80. — 2. Darstellung. I. *Aus Vanadinit.* A. Auf nassem Wege, S. 80. — B. Auf trocknem Wege, S. 80. — II. *Aus Rohmaterialien, welche V. akzessorisch enthalten*, S. 81. — III. *Spezielle Darstellungsmethoden.* a) *Aus Frischschlacke von Taberg*, S. 82. — b) *Aus Uranerzen*, S. 83. — c) *Aus Perm'schem Roheisen*, S. 84. — d) *Aus Bauxit*, S. 84. — e) *Aus Thon*, S. 84. — f) *Aus Sandstein*, S. 84. — 3. Reinigung, S. 84. — 4. Physikalische Eigenschaften, S. 85. — 5. Chem. Verhalten. S. 86. — A. Reduktion des V_2O_5. a) *Auf trocknem Wege*, S. 86. — b) *In saurer wässriger Lösung*, S. 86. — B. Verhalten gegen Säuren, S. 87. — C. Verhalten gegen Basen, S. 88. — a) *Orthovanadate*, S. 88. — b) *Pyrovanadate*, S. 88. — c) *Metavanadate*, S. 89. — d) *Saure Vanadate*, S. 89. — e) *Allgemeines*, S. 90. — II. *Hydrate des V_2O_5*, S. 90. —

I. *Wasserfreies.* — 1. *Bildung.* 1. Durch längeres Rösten des Metalls, der sauerstoffärmeren Oxyde, der Nitride und Sulfide des Vanadins oder durch Oxydation dieser Verbindungen mit HNO_3 oder Königswasser. Als Kaliumvanadat beim Schmelzen dieser Verbindungen mit KNO_3. — 2. Durch Zersetzung des $VOBr_3$ und $VOCl_3$ mit Wasser. — 3. Die Verbindungen des V_2O_5 mit flüchtigen SS. hinterlassen beim Erhitzen oder Glühen V_2O_5; ebenso Ammoniumtrivanadat, wenn es an der Luft, und Ammoniummetavanadat NH_4VO_3, wenn es im Sauerstoffstrome geglüht wird. — Ueber die Zersetzung des NH_4VO_3 beim Erhitzen an der Luft s. bei Ammoniummetavanadat, S. 94.

2. *Darstellung.* I. *Aus Vanadinit.* A. *Auf nassem Wege.* — a) Man löst in HNO_3, versetzt die Lsg. mit NH_3 und hierauf mit überschüssigem $(NH_4)_2S$, wodurch PbS abgeschieden und eine dunkelrote Lsg. erhalten wird, aus der SS. Vanadinsulfid fällen. Es wird an der Luft geröstet und durch Schmelzen mit KNO_3 in Kaliumvanadat verwandelt, aus dessen Lsg. man durch NH_4Cl in der unten angegebenen Weise NH_4VO_3 abscheidet. — Die Fällung des Vanadinsulfids aus der ammoniakalischen Lsg. durch SS. ist unvollständig. H. Rose. — b) Johnston löst den Vanadinit in HNO_3, fällt Pb und As durch H_2S, verdampft das Filtrat zur Trocknis, kocht den dunkelroten Rückstand mit einer völlig gesättigten Lsg. von $(NH_4)_2CO_3$, welche man nach und nach zusetzt, und filtriert kochend. Beim Erkalten kristallisiert weißes NH_4VO_3 aus, welches man durch Umkristallisieren reinigt. — c) Man zersetzt durch ein Gemenge von rauchender Salzsäure und A., befreit die vom $PbCl_2$ abfiltrierte blaue Lsg. des VO_2 durch Abdampfen von der überschüssigen S., versetzt mit überschüssigem NaOH und oxydiert durch Einleiten von Cl. Aus dem erhaltenen Natriumvanadat wird NH_4VO_3 auch hier durch NH_4Cl gefällt. Wöhler (*Mineralanalyse Göttingen* **1861**, 151).

B. *Auf trocknem Wege.* — a) Das gepulverte Mineral wird mit dem vierfachen seines Gewichts Kienruß gemengt, mit Oel zu einem Teig angemacht, kalziniert und im trockenen Cl-Strom in einem Oelbade auf ca. 300° erhitzt. Schon gegen 210° beginnt $VOCl_3$ zu destillieren und wird in einer gekühlten U-Röhre kondensiert. Durch Zersetzung mit W. erhält man daraus leicht reines V_2O_5. L. L'Hôte (*Compt. rend.* **101**, (1885) 1151; *J. B.* **1885**, 561). Vgl. S. 120. — b) Das natürliche Bleivanadat (aus den Gruben von Santa Marta, mit 12 bis 14% V_2O_5) wird mit Soda und Kohle geschmolzen. Es bildet sich dabei metallisches, silberhaltiges Blei und eine aus Natriumvanadat, -aluminat, -silikat und Ferrioxyd bestehende Schlacke. Letztere wird

unter Einblasen von Luft geschmolzen, bis das V völlig oxydiert ist, und dann mit heißem W. wiederholt ausgelaugt. Der Rückstand enthält nur noch 2 % V_2O_5, die Natriumvananatlsg. ist frei von Al_2O_3. Zur Abscheidung der SiO_2 wird ein Teil der Lsg. bis zur Sirupkonsistenz eingedampft und mit konz. H_2SO_4 versetzt; der größte Teil des V fällt als SiO_2-haltiges Vanadinpentoxyd aus, ca. 10 % bleiben gelöst. Versetzt man das Gemisch mit der ungereinigten Natriumvanadatlsg., so wird sämtliches SiO_2 niedergeschlagen und das V geht als Natriumvanadat in Lösung. Man filtriert und konzentriert die Lsg., fällt sie durch überschüssige H_2SO_4 aus, dampft zur Trocknis und wäscht. Das so gewonnene Vanadinpentoxyd ist 92—95 %ig. H. Herrenschmidt (*Compt. rend.* **139**, (1904) 635, 862; *C.-Bl.* **1904**, II. 1533; **1905**, I. 75). — c) Die von H. Procter Smith (s. diesen Bd. S. 64) für die Darst. von Ferrovanadin aus Vanadinit angegebene Methode läßt sich mit entsprechenden Abänderungen auch für die Darst. von V_2O_5 verwenden.

II. *Aus Rohmaterialien, welche Vanadin als akzessorischen Bestandteil enthalten.* — Hierher gehören Brauneisensteine, Bohnerze, Frischschlacke, Roheisen, Uranpecherz, Kupferschlacke und Thone, auch einige der nach folgenden Methoden gewonnenen vanadinreicheren Zwischenprodukte. Denselben läßt sich das V durch Glühen mit KNO_3, oder mit KNO_3 und Na_2CO_3, oder durch Rösten mit Na_2CO_3 bei Luftzutritt und durch Auslaugen mit W. als Alkalivanadat entziehen. Die gewonnenen Lsgg. enthalten außer Alkalivanadat noch Alkalikarbonat, -nitrat, -nitrit, -silikat, -aluminat, häufig auch Alkalisulfat, -chromat, -phosphat, -arsenat, -molybdat und -wolframat oder wenigstens einige dieser Salze. Sie werden zur Neutralisation und Abscheidung von SiO_2 und $Al(OH)_3$, ferner des Aluminiumphosphates und -arsenates vorsichtig mit HNO_3 versetzt. Da aber überschüssige HNO_3 HNO_2 in Freiheit setzen, und diese V_2O_5 und CrO_3 reduzieren würde, so kocht man statt dessen besser mit NH_4Cl oder NH_4NO_3, so lange noch NH_3 frei wird und bis zur Zerstörung der HNO_2, engt ein bis das meiste KNO_3 auskristallisiert ist und fällt die Mutterlauge mit einem Gemisch von $BaCl_2$ und NH_3, wodurch Baryumvanadat, -chromat, -phosphat, -arsenat, -molybdat, -wolframat und -sulfat ausgefällt werden. Sie werden gewaschen und noch feucht mit nicht zu viel überschüssiger H_2SO_4 gekocht, wodurch unter B. von $BaSO_4$ sämtliche Säuren in Freiheit gesetzt werden. Man filtriert, neutralisiert die rotgelbe saure Lsg. mit NH_3, engt sie ein und sättigt sie mit festem NH_4Cl, welches in dem Maße, wie es sich auflöst, NH_4VO_3 als weißes oder gelbes Kristallpulver ausfällt. Es wird nach seiner vollständigen Abscheidung gesammelt, mit einer gesättigten Lsg. von NH_4Cl und hierauf mit 60 %igem A. gewaschen und durch wiederholtes Umkristallisieren gereinigt. Durch allmählich gesteigertes Erhitzen bei vollem Luftzutritt verwandelt sich NH_4VO_3 in mehr oder weniger reines Vanadinpentoxyd.

Hierbei wendet man auf 1 T. des feingepulverten Rohmaterials an: bei Bohnerzen $^1/_4 KNO_3$, Wöhler (*Ann. Pharm.* **78**, (1851) 125), KNO_3 und NaOH, Böttger (*J. B. d. phys. Ver. zu Frankfurt a. M.* **1871** u. **1872**, 18; *C.-Bl.* **1873**, 514); bei Frischschlacke von Taberg, falls die in ihr enthaltenen Eisenkörner zuvor durch Abdampfen der gepulverten Schlacke mit HNO_3 oxydiert sind, $^2/_3 KNO_3$, $^1/_3 Na_2CO_3$, Sefström, für rohe Frischschlacke 1 T. KNO_3, 2 Na_2CO_3, Berzelius, $^1/_2 KNO_3$, $^1/_2 Na_2CO_3$, Wöhler; bei Eisenfeile 2 und 1, Wöhler; bei Kupferschlacke 1 und 3, Kersten (*Pogg.* **51**, (1840) 539); bei Uranpecherz 1 und 1, Wöhler (*Ann. Pharm.* **41**, (1842) 345), bei vorher geröstetem Uranerz 2 KNO_3 und 15 % Na_2CO_3, Patera; bei Thon $^2/_3 NaNO_3$, Forchhammer. — Zum Aufschließen genügt einstündiges schwaches Glühen. Wöhler. — Zur Extraktion des V aus Magnetit schließt E. Claassen (*Am. Chem. J.* **8**, (1886) 437; *J. B.* **1886**, 1937) das gepulverte Mineral zuerst mit H_2SO_4 auf, vertreibt die H_2SO_4 und schmilzt den Rückstand mit dem sechsfachen Gewichte gleicher Mengen Soda und S oder Soda u. KNO_3.

III. *Spezielle Darstellungsmethoden.* a) *Aus Frischschlacke von Taberg.* — 1) Man wendet zum Fällen der Lsg. des Alkalivanadates $Pb(NO_3)_2$ oder $Pb(C_2H_3O_2)_2$ an, zerlegt den Nd. noch feucht durch Kochen mit rauchender HCl und A., wodurch eine blaue Lsg. erhalten wird, die außer Vanadylchlorid auch H_3PO_4, Al_2O_3 und ZrO_2 enthält. Man verdampft diese Lsg., löst den Rückstand in W., versetzt mit HNO_3, dann mit K_2CO_3, dampft ab und schmilzt. Das Kaliumvanadat ist, wie angegeben, weiter zu behandeln. SEFSTRÖM. — 2) Man zerlegt den durch $Pb(C_2H_3O_2)_2$ oder durch $BaCl_2$ erhaltenen Nd. noch feucht durch Digestion mit konz. H_2SO_4, verdünnt, digeriert mit A., dampft das blaue Filtrat zum Sirup ein, erhitzt diesen Rückstand nach Zusatz von HFl, bis alle H_2SO_4 und damit auch die anhängende Kieselsäure verjagt ist, und schmilzt das zurückbleibende Vanadinpentoxyd mit KNO_3. BERZELIUS. — 3) Man kocht die fein zerriebene Schlacke in Anteilen von je 1 kg in Porzellanschalen mit verd. H_2SO_4, neutralisiert die meiste Säure durch Kochen mit Eisen, verdampft zur Trocknis und zieht mit W. aus. Aus dem nickelgrünen Filtrat entfernt man durch wiederholtes Eindampfen den größten Teil des $FeSO_4$ und verdampft die Mutterlauge wieder zur Trocknis. Der graue Rückstand kann auf zweierlei Weiße auf V_2O_5 verarbeitet werden: α) Man schmilzt ihn mit viel überschüssigem Na_2CO_3, S und Kohle im hessischen Tiegel etwa zwei Stunden. Die schwarze Schmelze, welche aus verfilzten, grünen, an der Luft bald braun anlaufenden, metallglänzenden Prismen, wahrscheinlich von Natriumeisenvanadinsulfid besteht, wird grob gepulvert und mit heißem dest. W. etwa eine Stunde digeriert. Das hellgelbe Filtrat vom abgeschiedenen Ferrosulfid enthält Natriumvanadinsulfid und scheidet mit verd. HCl oder H_2SO_4 hellgraues, bald dunkelbraun werdendes Vanadinsulfid ab. Jedoch bleibt etwas V mit blauer Farbe gelöst. Geröstet liefert es rohes Vanadinpentoxd, welches im Silbertiegel mit KNO_3 geschmolzen wird. Man zieht die Schmelze mit W. aus, läßt das meiste KNO_3 auskristallisieren und erhält aus der Mutterlauge durch weiteres Eindampfen Kaliummetavanadat, (KVO_3,H_2O). Man löst dasselbe in möglichst wenig W., legt Stücke von NH_4Cl in die Lsg., zerreibt das nach einigen Tagen in harten Massen abgeschiedene NH_4VO_3, wäscht es zuerst mit NH_4Cl-lsg., dann mit A. von 60 %, löst es in kochendem KOH, filtriert und fällt aus der Lsg. unter Kochen und Zusatz von viel reinem, kristallisiertem NH_4Cl wieder NH_4VO_3 als weißes, schweres Kristallpulver, welches mit NH_4Cl und A. zu waschen ist. Das aus kaliumhaltigen Lösungen abgeschiedene NH_4VO_3 enthält stets etwas K. — β) Man glüht den grauen Rückstand im Eisentiegel, bis er die H_2SO_4 gänzlich verloren hat und rostgelb geworden ist, setzt den gepulverten Glührückstand in kleinen Anteilen zu in einem Silbertiegel schmelzendem KNO_3, zieht mit sd. W. aus (wobei hauptsächlich Fe_2O_3 mit Spuren von V zurückbleibt), dampft ein, trennt die Mutterlauge vom auskristallisierten KNO_3, leitet CO_2 ein, wobei sich reichlich SiO_2 abscheidet und fällt durch NH_4Cl aus dem Filtrat NH_4VO_3 (die Mutterlauge enthält nach β), nicht nach α) Chrom), welches nach fünf bis sechs Kristallisationen frei von H_3PO_4 und SiO_2 erhalten wird. — Auch das nach α) oder β) erhaltene NH_4VO_3 liefert reines V_2O_5, wenn man dasselbe in verd. H_2SO_4 löst, mit SO_2 kocht, bis die Lsg. tiefblau geworden ist, abdampft, aus dem erhaltenen himmelblauen Kristallpulver von Vanadylsulfat im Platintiegel die H_2SO_4 abraucht und den ziegelroten Rückstand schmilzt. Auch kann man aus dem NH_4VO_3 Ammoniumtrivanadat darstellen, dieses durch Erhitzen auf 350° von NH_3 befreien und das rückständige V_2O_5 schmelzen. Aus dem NH_4VO_3 wird auch bei sehr vorsichtigem Rösten immer ein dioxydhaltiges V_2O_5 erhalten. NORBLAD (*Upsala Univ. Årskr.* 1874, II. 1). — Aus kaliumhaltigen Lsgg. dargestelltes NH_4VO_3

scheint immer K, aus natriumhaltigen kein Na zu enthalten. GERLAND (*Ber.* **10**, (1877) 1216). — 4) 300 g fein gepulverter Schlacke werden mit 400 g konz. HCl angerührt und 24 Stdn. stehen gelassen, dann wird mit W. auf 1 $^1/_2$ l verdünnt, und die grüne Fl. durch Leinwand koliert. Der Lsg. wird etwas HCl und pulverisiertes Gußeisen, sodann, nach Beendigung der H-Entwicklung, Natriumacetat, Essigsäure und Natriumphosphat zugesetzt, bis die rotbraun gewordene Fl. ihre Farbe verloren hat und das Filtrat farblos oder schwach grünlich erscheint. Der entstandene Nd. besteht aus den Phosphaten von Fe, $\overset{III}{Cr}$, Al und $\overset{III}{V}$. Aus ihm kann man das V nach zwei Methoden abscheiden: α) Man schmilzt den Nd. mit $^1/_2$ T. Na_2CO_3 $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden auf einer zur Rotglut erhitzten Eisenplatte, laugt das Geglühte mit W. aus, versetzt mit HCl bis zur schwach alkalischen Reaktion, kocht auf, filtriert die SiO_2 ab und säuert mit Essigs. an. In die dunkelrot gefärbte Lsg. taucht man einige Stücke von festem NH_4Cl, auf denen sich sehr bald ein roter, kristallinischer Nd. von Ammoniumdivanadat absetzt. — β) Man glüht den Nd. der Phosphate mit $^3/_4$ Tln. K_2CO_3 und behandelt die Schmelze wie bei α), nur daß man die essigs. Lsg. statt mit NH_4Cl mit KCl fällt. Es scheidet sich beim Stehen ein roter, goldglänzender, blättrig kristallinischer Nd. von Kaliumdivanadat ab, den man wie den nach α) erhaltenen durch Lösen in NH_3 und Fällen mit NH_4Cl in NH_4VO_3 verwandelt. E. PETERSEN (*J. pr. Chem.* [2] **40**, (1889) 271; *J. B.* **1889**, 557).

Ein ganz ähnliches Verfahren wie das unter 4) geschilderte wandten schon früher WITZ u. OSMOND (*Compt. rend.* **95**, (1882) 42; *J. B.* **1882**, 1381) an, um das Vanadin aus den basischen Schlacken von Le Crenzot zu gewinnen. — Ueber die Extraktion von V aus Thomasschlacken s. auch L. BLUM (*Chem.-Ztg.* **9**, (1885) 1407; *J. B.* **1886**, 1407).

b) *Aus Uranerzen (Uranpecherz, Carnotit).* — 1. Bei der Darstellung von Uransalzen aus Uranpecherz bringt man letzteres durch H_2SO_4 und HNO_3 in Lsg. und gießt in überschüssiges Na_2CO_3, wodurch eine Lsg. von Natriumuranylkarbonat und ein Nd. erhalten wird, der Fe_2O_3, H_3AsO_4 und das im Uranpecherze vorhandene Vanadin (s. d. Bd. S. 59) enthält. Man zersetzt ihn durch Abdampfen mit dem gleichen Gewicht an Kalilauge vom spez. Gew. 1.2, zieht den Rückstand mit W. aus, sättigt die alkalische Lsg. mit H_2S und setzt zu der Lsg HCl, so lange noch dunkles Vanadinsulfid gefällt wird und bis die Abscheidung von hellgelbem Arsensulfid beginnt. Man löst das Vanadinsulfid in HNO_3, beseitigt den abgeschiedenen Schwefel und verdampft die dunkelgrüne Lsg. zur Trocknis, wobei Vanadiumsulfat zurückbleibt, aus dem durch Neutralisieren mit NH_3 Ammoniumvanadat erhalten wird. GISEKE (*Arch. Pharm.* [2] **69**, (1852) 150; *J. pr. Chem.* **55**, (1852) 445). — 2. Hat man Uranpecherz zur Entfernung von S, As und Mo geröstet, mit 2 Tln. KNO_3 und 15 % Na_2CO_3 eine Stunde geglüht und mit W. ausgezogen, so läßt sich aus der mit HCl angesäuerten Lsg. das V durch Zusatz von Galläpfelausguß und vorsichtiges Neutralisieren mit Na_2CO_3 als dunkelbraunes voluminöses gerbsaures V_2O_5 fällen. Der Nd., dessen Menge nach dem Glühen 0.3 % des Uranpecherzes beträgt, enthält außer 30 % V_2O_5 noch gerbs. Natrium, nebst Verbindungen des Mo, W, As und Si. PATERA (*Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen* **1856**, Nr. 31; *J. B.* **1856**, 377). Vgl. v. HAUER (*Sitz.-Ber. Akad. Wien.* **20**, (1856) 37; *J. B.* **1856**, 377). Dieses geglühte Rohprodukt wird mit dem gleichen Gewichte eines Gemenges von gleichen Tln. KNO_3 und Na_2CO_3 gemischt und in Anteilen in einen rotglühenden Eisentiegel gebracht, die Masse geschmolzen, ausgegossen, zerschlagen und mit W. ausgekocht. Die Lsg., welche Natriumarsenat, -molybdat, -wolframat und -vanadat enthält, wird stark eingeengt und mit Stücken von NH_4Cl gesättigt. Der Nd. besteht aus NH_4VO_3, enthält aber,

besonders bei größeren Mengen, auch Ammoniumparawolframat, ist daher gelblich und gibt beim Rösten ein unreines braunes, unvollständig schmelzbares V_2O_5. Zur Reinigung wird entweder mit NH_3 extrahiert, aus welcher Lsg. NH_4Cl blendend weißes, reines NH_4VO_3 abscheidet, oder man kocht mit wenig verd. H_2SO_4, solange sich diese färbt, wobei WO_3 und niederes Wolframoxyd zurückbleiben. Die schwefelsaure Lsg. des V_2O_5 liefert beim Eindampfen und Glühen reines Pentoxyd. Šafařik (*Sitz.-Ber. Akad. Wien.* **33**, (1858) 1). — Vgl. auch v. Hauer (das. **39**, (1860) 449). — Ueber die Vanadingewinnung aus Joachimsthaler Uranerzen s. noch: Patera (*Amtl. Ber. über die Wiener Weltausstellung* im Jahre 1873, **3**. Bd. 1. Abt. 1. Hälfte 841 (Braunschweig 1875)); *J. B.* **1877**, 1121); Lallemand (*Ann. Min.* [7] **17**, (1880) 338). — Ueber die Gewinnung von V aus Carnotit: J. Ohly (*Min. and Met.* 1. Okt. **1901**; *Rev. Am. Chem. Res.* **8**, (1902) 19).

c) *Aus kupferhaltigem Perm'schen Roheisen.* — Digeriert man dieses Roheisen mit verd. H_2SO_4, so bleiben körnige vanadinreiche Rinden und metallisches Cu zurück, während nur sehr wenig V mit dem Fe in Lsg. geht. Man schmilzt den vom Cu mechanisch getrennten Rkstd. mit dem gleichen Gewicht KNO_3, wobei heftige Wärmeentwicklung stattfindet, zieht die Masse mit W. aus, scheidet durch festes NH_4Cl aus dem Filtrat NH_4VO_3 ab, verwandelt dieses in Natriumdivanadat und versetzt die heiße konz. Lsg. allmählich mit HNO_3, welche braunrotes, voluminöses, flockiges Vanadinpentoxydhydrat abscheidet. Es wird nach dem Waschen und Trocknen in 20 Tln. heißer konz. H_2SO_4 gelöst. Aus der Lsg. kristallisiert beim Eindampfen Vanadiumsulfat aus, welche nach dem Waschen mit konz. H_2SO_4 und dem Trocknen auf porösem Thon im Platintiegel geglüht wird. J. Fritzsche (*Petersb. Acad. Bull.* **9**, (1851) 196; *J. pr. Chem.* **53**, (1851) 90). S. auch E. Riley (*J. Chem. Soc. London* [2] **2**, (1864) 21; *J. B.* **1864**, 232).

d) *Aus ferrioxyd- und kalksteinhaltigem Bauxit.* — Man zieht das $CaCO_3$ durch verd. HCl aus, pulvert den Rkstd., vermischt mit 1 T. NaOH, befeuchtet mit wenig W., erhitzt das möglichst innige Gemisch in gußeisernen Gefäßen zum dunklen Rotglühen, zieht mit siedendem W. aus und sättigt die Fl. mit H_2S, wobei $Al(OH)_3$ gefällt wird und die Fl. sich tief rot (wie von $KMnO_4$) färbt. Man übersättigt das Filtrat mit verd. H_2SO_4 oder mit Essigs. und kocht bis zur Abscheidung des Vanadinsulfides, welches man durch Rösten in V_2O_5 überführt. H. Deville (*Compt. rend.* **49**, (1859) 210; *J. B.* **1859**, 177).

e) *Aus Thon.* — 1. Man kocht den vorher gebrannten zerstoßenen Thon mit 3 % Na_2CO_3 und W. einige Stunden, übersättigt das Filtrat mit H_2SO_4, dann mit NH_3 und versetzt mit $(NH_4)_2S$. Nach zweistündiger Digestion filtriert man $Al(OH)_3$ und SiO_2 ab und fällt das Vanadinsulfid durch Kochen mit Essigsäure; oder man kocht den Sodaauszug mit NH_4Cl, solange noch NH_3 entweicht, beseitigt abgeschiedenes SiO_2 und $Al(OH)_3$, fällt das Filtrat durch Tanninlsg. und glüht das gerbsaure V_2O_5 an der Luft. Beauvallet (*Compt. rend.* **49**, (1859) 301; *J. B.* **1859**, 177). — 2. Man glüht den Thon mit $^2/_3$ Tln. $NaNO_3$, kocht den wäßrigen Auszug mit NH_4Cl und das Filtrat mit Na_2S, wobei sich vanadinhaltiges $Cr(OH)_3$ abscheidet, während der größere Teil des V gelöst bleibt. Aus der Lsg. fällt Essigs. einen Teil des V als Sulfid, das noch gelöste wird durch $K_4Fe(CN)_6$ abgeschieden. Beide Ndd. werden geröstet, mit KNO_3 und Na_2CO_3 geschmolzen, die Schmelze mit W. ausgezogen und der Auszug mit festem NH_4Cl gefällt. Forchhammer (*Overs. over K. Danske Vid. Selsk. Forh.* **1864**, 88).

f) *Aus Sandstein.* — Roscoe bereitete das zu seinen Untersuchungen dienende V_2O_5 aus einem bei Mottram St. Andrews in Cheshire hüttenmännisch gewonnenen Kalkniederschlage (bei der Verarbeitung eines Keupersandsteins auf Co, Ni und Cu erhalten), welcher gegen 2 % V, außerdem Pb, As, Fe, Ca, H_2SO_4 und H_3PO_4 enthielt. — Der Nd. wurde getrocknet, mit 4 Tln. Steinkohle fein zermahlen und in einem geschlossenen Ofen mehrere Tage geglüht, um das As größtenteils zu verflüchtigen; dann wurde die Masse mit $^1/_4$ Na_2CO_3 im Röstöfen erhitzt, um das V in Natriumvanadat überzuführen, der wäßrige Auszug mit HCl angesäuert, die H_3AsO_4 zuerst durch SO_2 reduziert, dann durch H_2S abgeschieden und aus dem blauen Filtrat durch vorsichtiges Neutralisieren mit NH_3 das VO_2 abgeschieden, letzteres gewaschen, mit HNO_3 oxydiert und zur Trocknis verdampft. Das rohe V_2O_5 wurde mit konz. $(NH_4)_2CO_3$ ausgekocht, wobei $Fe(OH)_3$, $CaSO_4$ und $Al(OH)_3$ zurückblieben, während die Lsg. nach dem Einengen NH_4VO_3 lieferte. Das mit einer Lsg. von NH_4Cl gewaschene, mehrmals umkristallisierte Salz wurde geröstet, das rückständige Pulver in W. verteilt und NH_3 eingeleitet, wobei das V_2O_5 sich löste, während SiO_2, und Phosphate zurückblieben. Die Lsg., in Platingefäßen eingedampft, lieferte reines NH_4VO_3. Roscoe (*Ann. Pharm. Suppl.* **6**, (1868) 82).

3. *Reinigung von rohem Vanadinpentoxyd.* — Ganz reines V_2O_5 erhält man durch Zersetzung des $VOCl_3$ (über dessen Darst. aus V_2O_5 s. S. 119) mit Wasser, Šafařik (*Wien. Akad. Ber.* **33**, (1858) 7). Das ausgeschiedene

hellorangefarbene Pulver von V_2O_5 wird getrocknet, dann mit H_2SO_4 befeuchtet, mit HFl versetzt, um die hartnäckig anhängende SiO_2 zu entfernen, der Rkstd. erhitzt, um die H_2SO_4 zu verflüchtigen, und geschmolzen. Roscoe. — Um phosphorsäurehaltiges V_2O_5 zu reinigen, wird es mit 1 Tl. Natrium im eisernen Tiegel wiederholt verpufft und der Rkstd. jedesmal mit W. ausgewaschen, bis dasselbe nicht mehr alkalisch reagiert. Das rückständige Gemenge von Oxyden wird durch HNO_3 oxydiert. Spuren von P lassen sich durch wiederholtes Umkristallisieren des NH_4VO_3 beseitigen. Roscoe. — Ueber die Darst. von reinem V_2O_5 aus käuflichem NH_4VO_3 bzw. V_2O_5 s. auch F. J. Pope (*Berg- u. Hüttenm. Ztg.* **58**, (1899) 556; *C.-Bl.* **1900**, I, 56). — Nach C. Matignon (*Chem.-Ztg.* **29**, (1905) 986) kann man durch Erhitzen von reinem NH_4VO_3 leicht reines V_2O_5, das völlig frei ist von niederen Oxyden, erhalten. Die Umsetzung muß in einer Muffel mit oxydierendem Arbeitsgange unter langsam steigender Erwärmung erfolgen; dabei ist darauf zu achten, daß die Schmelztemp. nicht erreicht werden darf, so lange die Dissoziation des Ammoniumsalzes nicht beendet ist. Wenn die Zersetzung vollendet ist, kann man das V_2O_5 wiederholt schmelzen, ohne daß es die geringste Veränderung erleidet. — V_2O_5 wird am besten in Platingefäßen geschmolzen; Silikatgefäße werden angegriffen, Eisengefäße unter Reduktion des V_2O_5 oxydiert.

4. *Physikalische Eigenschaften.* — Das durch vorsichtiges Rösten von NH_4VO_3 oder durch Entwässern des Hydrates dargestellte Vanadinpentoxyd ist ein rostgelbes, in der Hitze ziegelrotes Pulver. Es schmilzt bei beginnender Glühhitze zu einer gelbroten, Sefström, dunkelroten, Johnston, Flüssigkeit. — Der Schmelz- bzw. Erstarrungspunkt liegt bei 800°. W. Prandtl (noch nicht veröffentlicht). — V_2O_5 kristallisiert beim Abkühlen, nachdem es im Tageslichte zu leuchten aufgehört hat, und kommt hierbei aufs neue ins Glühen, welches von außen als glühender Ring anfängt und sich dann in die Mitte zieht, wo es am längsten anhält. Es zieht sich dabei bedeutend zusammen, so daß es sich leicht vom Tiegel loslöst. Berzelius. — Erstarrt nach dem Schmelzen zu einer stark glänzenden, gelbroten (rotvioletten, Norblad), an den Kanten gelb durchscheinenden, aus (3 bis 4 cm langen, 2 bis 3 mm breiten, Šafařik) Kristallnadeln bestehenden Masse mit Höhlungen, welche Drusen von kleinen Kristallen enthalten. — Nadelförmige Kristalle des rhombischen Systems. Beobachtete Formen: a{100}, b{010}, c{001}, m{110}, g{011}, k{014}. (110):(1$\bar{1}$0) = 42°00′; (011):(0$\bar{1}$1) = 87°57′; (014):(0$\bar{1}$4) = 24°00. Spaltbar nach {100}, weniger nach {001} und {010}. A. E. Nordenskiöld (*Oefvers. K. Vet.-Akad. Förhandl.* **1860**, 299; *Pogg.* **112**, (1861) 160; *J. B.* **1860**, 164). — Enthält das Pentoxyd Vanadyloxyd oder ein anderes schweres Metalloxyd beigemischt, so kristallisiert es nicht nach dem Schmelzen, sondern bildet blumenkohlförmige Auswüchse und erscheint schwarz; enthält es weniger Vanadyloxyd, so kristallisiert es zwar, ist aber dunkler, ins Violette, Berzelius, blauviolett, Norblad. — Das durch niedere Oxyde verunreinigte, geschmolzene V_2O_5 gibt beim Erkalten Gas ab, auch wenn es wiederholt geschmolzen und abgekühlt wird; wahrscheinlich absorbiert daher solches Pentoxyd beim Schmelzen Gas. Norblad. — Das entwickelte Gas ist Sauerstoff; die Gasentwicklung (Spratzen) ist bedingt durch einen Gehalt des V_2O_5 an Alkalien und die B. von Alkalivanadylvanadaten. P. Hautefeuille, W. Prandtl (s. S. 90). — Spez. Gew. des kristallisierten V_2O_5: 3.56 bei 20°. Šafařik (*Sitz.-Ber. Akad. Wien.* **47**, (1863) II, 256; s. auch das. **33**, (1858) 1; *J. B.* **1863**, 15; **1858**, 166).

V_2O_5 ist erst bei der Temp. des elektrischen Ofens verdampfbar.

MOISSAN u. HOLT (*Compt. rend.* **135**, (1902) 78, 493). — Leitet nicht die Elektrizität, BERZELIUS, nicht im festen, wohl aber im geschmolzenen Zustande (vgl. V_2O_4) BUFF (*Ann. Pharm.* **110**, (1859) 276); BLEEKRODE (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **3**, (1878) 171). — Geschmacklos. Rötet feuchtes Lackmuspapier. BERZELIUS. — Giftig. J. PRIESTLEY (*Proc. R. S. London* **24**, (1875—1876) 40; *J. B.* **1875**, 887). Siehe hierzu auch d. Bd. S. 67.

Löslichkeit. — 1 T. V_2O_5 löst sich in etwas mehr als 1000 Tln. Wasser. Schüttelt man gepulvertes V_2O_5 mit W., so entsteht eine gelbe Milch, aus der sich der ungelöst bleibende Teil des Pentoxyds erst in einigen Tagen absetzt, ohne sich in ein Hydrat verwandelt zu haben. — Die gelbe, geschmacklose, Lackmus rötende Lsg. setzt beim Abdampfen den größten Teil des Pentoxyds in wasserfreiem Zustande am Rande der Schale in roten Ringen ab; doch bilden sich zuletzt, weil der Staub der Luft reduzierend wirkt, einige wasserhaltige Kristalle des pomeranzengelben Oxydes (s. S. 80), durch leichtere Löslichkeit ausgezeichnet. BERZELIUS. — 1 l. W. löst 0.05 g des geschmolzenen gepulverten V_2O_5. DITTE (*Compt. rend.* **101**, (1885) 698; *J. B.* **1885**, 559). — V_2O_5 löst sich nicht in absolutem, wenig in wäßrigem Alkohol. BERZELIUS. — Eine Lsg. von V_2O_5 (bzw. Vanadinsäureäthylester) in absol. A. läßt sich leicht erhalten, wenn man V_2O_5 mit B_2O_3 zusammenschmilzt, die grob gepulverte Schmelze in einem Kolben mit abs. A. übergießt, durch Einleiten von Alkoholdämpfen die Borsäure verjagt und vom Ungelösten abfiltriert. Die Lsg. ist heiß farblos, kalt schön orangegelb. W. PRANDTL. — Ueber die Löslichkeit des V_2O_5 in SS u. Alkalien s. S. 87, 88. —

5. *Chemisches Verhalten.* — V_2O_5 verliert bei Abhaltung brennbarer Stoffe selbst in der Weißglühhitze keinen Sauerstoff. BERZELIUS. — Beim Erhitzen auf 1750° geht es unter Entwicklung von O in V_2O_3 über. READ (s. S. 75).

A. *Reduktion des Vanadinpentoxyds.* a) *Auf trocknem Wege.* — 1. Durch K beim Erhitzen unter lebhafter Feuererscheinung, BERZELIUS, zu einem Gemenge von Oxyden reduziert. Ebenso durch Na. ROSCOE. — Ueber die Einw. von Ca auf V_2O_5 s. MOISSAN (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **21**, (1899) 902). — 2. Durch Weißglühen mit Kohle, BERZELIUS, JOHNSTON, wird es bei Manganschmelzhitze zu einem Gemenge von Oxyden reduziert, welches, wie das unter (1) gebildete, beim Rösten etwa 16% O aufnimmt, also etwa V_4O_7 ist. ROSCOE. — Vor dem Lötrohr auf der Kohle wird V_2O_5 zu graphitähnlichem V_2O_3 reduziert; auch bei Zusatz von Na_2CO_3 läßt sich kein Metall erhalten. BERZELIUS. — 3. Durch H in der Glühhitze und noch darunter zu V_2O_3. BERZELIUS. DITTE (*Compt. rend.* **101**, (1885) 1487). — 4. Durch Erhitzen mit S, Ammoniumoxalat, KCN zu V_2O_3, mit As_2O_3 zu V_4O_7, mit rotem P und mit SO_2 zu V_2O_4. DITTE (*Compt. rend.* **101**, (1885) 1487; **103**, (1886) 55). — Beim Schmelzen von V_2O_5 mit KJ, KBr und KCl entsteht unter Entwicklung von Halogen Kaliumvanadit $K_2O,2V_2O_4$. DITTE (*Compt. rend.* **103**, (1886) 55; *J. B.* **1886**, 464). EPHRAIM (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 71). — Durch NH_3 wird V_2O_5 (beim Erhitzen von NH_4VO_3 unter Luftabschluß) zu V_2O_4 reduziert. DITTE (vgl. S. 76). — 5. Durch den elektrischen Strom wird geschmolzenes V_2O_5 unter B. von V_2O_4 zerlegt. BUFF (*Ann. Pharm.* **110**, (1859) 276). BLEEKRODE (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **3**, (1878) 171).

b) *In saurer wässriger Lsg.* — V_2O_5 bzw. dessen Salze werden zu Tetroxyd reduziert durch HCl, HBr, HJ, HNO_2, H_3PO_3, H_2SO_3, H_2S, Oxal-, Wein-, Zitronensäure, Hydrazin, Hydroxylamin, Metalle bzw. nasc. H, Metalloxydulsalze, Alkohole, Formalin, Zucker usw. BERZELIUS. (Vgl. S. 62.) —

Bei der Einw. von konz. HCl auf V_2O_5 in der Kälte entsteht eine dunkelbraune Lsg. von

$VOCl_3$, die auf Zusatz von W. hellgelb wird und allmählich, besonders beim Erwärmen unter B. von Cl und Reduktion des V zerfällt. EPHRAIM (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 66); s. ferner BERZELIUS (*Pogg.* **22**, (1831) 1), ŠAFAŘIK (*J. pr. Chem.* **90**, (1863) 1), EDGAR F. SMITH u. J. G. HIBBS (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 41; *J. Am. Chem. Soc.* **17**, (1895) 682). — Die Reduktion durch HCl in wäßriger Lsg. zu V_2O_4 ist bei hinreichend langer Einw. der Säure eine vollständige, GOOCH u. STOOKEY (*Sill. Am. J. Sci.* [4] **14**, (1902) 369; *Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 456), E. CAMPAGNE (*Ber.* **36**, (1903) 3164) und bleibt unter allen Umständen beim Tetroxyd stehen. GOOCH u. CURTIS (*Z. anorg. Chem.* **38**, (1904) 246). — Siehe hierzu noch: DITTE (*Compt. rend.* **102**, (1886) 1310; *J. B.* **1886**, 463), A. ROSENHEIM (*Ann. Chem.* **251**, (1889) 197), FINKENER (*Dingl. Pol. J.* **276**, (1890) 479). —

Die Reduktion durch HBr und HJ kann bis zum Sesquioxyd gehen. GOOCH u. CURTIS (*Z. anorg. Chem.* **38**, (1904) 246); s. hierzu noch: HOLVERSCHEIT (*Inaug.-Diss. Berlin* **1890**; *C.-Bl.* **1890**, I. 977), BROWNING (*Z. anorg. Chem.* **13**, (1897) 113) und DITTE (*Compt. rend.* **102**, (1886) 1310; *J. B.* **1886**, 463); FRIEDHEIM u. EULER (*Ber.* **28**, (1895) 2070). — Auch die Alkalisalze der Halogenwasserstoffsäuren, sowie KCN wirken in heißer wäßriger Lsg. reduzierend auf V_2O_5. DITTE (*Compt. rend.* **103**, (1886) 55; *J. B.* **1886**, 464). —

Ueber die Reduktion durch SO_2 in saurer wss. Lsg. s BERZELIUS (a. a. O.), RAMMELSBERG ((*Monatsber. Akad. Berlin* **1880**, 777), KOPPEL u. BEHRENDT (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 154; vgl. diesen Bd. S. 77). Die Reduktion geht nur bis zum Tetroxyd. —

Ueber die Reduktion durch H_2S s. CZUDNOWICZ (*Pogg.* **120**, (1863) 17), ŠAFAŘIK (*J. pr. Chem.* **90**, (1863) 1), RAMMELSBERG (*Ber.* **1**, (1868) 158). —

Ueber die Reduktion des V_2O_5 durch Weinsäure s. P. E. BROWNING (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 158); — über das Verhalten zu Oxalsäure und Oxalaten: HALBERSTADT (*Z. anal. Chem.* **22**, (1883) 1), A. ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 368). —

Hydroxylamin reduziert sehr glatt zu V_2O_4. KOPPEL u. BEHRENDT (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 156). — Ueber die Reduktion durch Hydroxylamin u. Hydrazin s. noch: K. A. HOFMANN u. F. KÜSPERT (*Ber.* **31**, (1898) 64), K. A. HOFMANN u. V. KOHLSCHÜTTER (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1898) 463; *Ann. Chem.* **307**, (1899) 315), v. KNORRE u. ARNDT (*Ber.* **33**, (1900) 38). —

Die Reduktion durch met. Mg führt zum Sesquioxyd, die durch Zn zu Vanadosalz, RAMMELSBERG (*Monatsber. Akad. Berlin* **1880**, 787; *J. B.* **1881**, 280), GOOCH u. GILBERT (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 420); über die Reduktion des V_2O_5 durch Natriumamalgam, Zn u. Cd s. auch d. Bd. S. 74, über die elektrolytische Reduktion S. 74 u. 76. —

Ueber die Reduktion von Vanadatlösungen durch Ferrosalze ($FeSO_4$) s. LINDEMANN (*Inaug.-Diss. Jena* **1878**; *Z. anal. Chem.* **18**, (1879) 99), RIDSDALE (*Chem. N.* **57**, (1888) 83), D. T. WILLIAMS (*J. Soc. Chem. Ind.* **21**, (1902) 389; *C.-Bl.* **1902**, 1027). —

Bei der Einwirkung von Ammoniumsalzen (Phosphat, Arsenat, Molybdat, Wolframat, Jodat, Oxalat, Sulfat, Chromat, Borat, Acetat, Vanadat, Nitrat, Perchlorat, Chlorid, Karbonat) auf V_2O_5 in wäßriger Lsg. bilden sich saure Ammoniumvanadate und Ammoniumsalze komplexer Säuren, die neben V_2O_5 noch ein weiteres säurebildendes Oxyd enthalten. DITTE (*Compt. rend.* **102**, (1886) 1019 u. 1105; *J. B.* **1886**, 461). — Beim Schmelzen von V_2O_5 (1 Mol.) mit KFl (2 Mol.) und Ausziehen der Schmelze mit W. erhält man saure Kaliumvanadate und das Kaliumfluorvanadat $3KFl,2VO_2Fl$. EPHRAIM (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 71); s. auch *Ber.* **36**, (1903) 1177 und DITTE (*Compt. rend.* **105**, (1887) 1067); über die Einwirkung von NaFl und NH_4Fl auf V_2O_5 s. DITTE (*Compt. rend.* **106**, (1888) 270). — Beim Erhitzen von V_2O_5 im CS_2-Dampf bildet sich V_2S_3. W. E. KAY (s. d. Bd. S. 98); beim Erhitzen in einem mit S_2Cl_2-Dämpfen beladenen Cl-Strome bildet sich $VOCl_3$ und VCl_4. MATIGNON u. BOURION (*Compt. rend.* **133**, (1904) 631; *Chem.-Ztg.* **29**, (1905) 780).

B. *Verhalten des Vanadinpentoxyds gegen Säuren. Vanadiumsalze.* — V_2O_5 löst sich leicht in stärkeren Säuren. BERZELIUS. Mit glasiger Phosphorsäure oder mit B_2O_3 läßt sie sich zu in W. völlig löslichen Gläsern zusammenschmelzen. GUYARD. — Die Lsgg. sind rot oder gelb und lassen beim Verdunsten rote oder gelbe, z. T. kristallisierte Verbindungen von stark zusammenziehendem, hinterher säuerlichem Geschmack, dem der Ferrisalze ähnlich. Die völlig mit V_2O_5 gesättigten Lsgg. setzen beim Kochen und Abdampfen einen nicht kristallinischen braunroten Nd. ab, welcher überschüssiges V_2O_5 enthält. — An der Luft färben sich die Lsgg. allmählich grün, wohl infolge von Reduktion durch hineinfallenden Staub. BERZELIUS. Eine Lsg. von V_2O_5 in konz. H_2SO_4 wird beim Erhitzen auch bei völliger Abwesenheit von Staub u. dgl. reduziert; sie entwickelt also, ähnlich wie CrO_3 und konz. H_2SO_4, Sauerstoff, wenn auch nur in sehr geringem Maaße. W. P. —

Die Verbindungen des Vanadinpentoxyds mit einer Säure können sehr

verschiedenartige Zusammensetzung haben, für welche sich bestimmte Regeln nicht aufstellen lassen. S. z. B. die Vanadiumsulfate, d. Bd. S. 109.

V_2O_5 kann sich nicht nur mit einem, sondern auch mit zwei oder mehreren Säuren bzw. säurebildenden Oxyden zu sog. komplexen, kondensierten, FRIEDHEIM, Säuren vereinigen. Häufig sind auch derartige komplexe Säuren für sich nicht bekannt, dagegen existieren sehr zahlreiche z. T. äußerst kompliziert zusammengesetzte Alkalisalze usw., die als Abkömmlinge solcher Säuren betrachtet werden können. Siehe hierzu die S. 1 u. 2 zitierten Abhandlungen C. FRIEDHEIMS, sowie auch die von RAMMELSBERG, DITTE u. GIBBS und vgl. in diesem Bande S. 125; ferner bei Vanadin und Silicium, Vanadin und Molybdän, Vanadin und Chrom, Vanadin und Wolfram.

C. *Verbindungen des Vanadinpentoxyds mit Basen. Vanadate.* — BERZELIUS beschrieb zwei Reihen von Salzen der „Vanadinsäure“: weiße, welche er „normale“ und rote, welche er als „zweifachsaure“ betrachtete. — Nach Ermittlung des wahren Atomgewichts des Vanadins (vgl. d. Bd. S. 66) unterschied ROSCOE zwischen Ortho-, Pyro- und Metavanadaten, $\overset{I}{R}_3VO_4$, $\overset{I}{R}_4V_2O_7$ und $\overset{I}{R}VO_3$, stellte also mit dieser Bezeichnung eine Paralle zu den verschiedenen Phosphaten auf.

Diese Nomenklatur ist vielfach beibehalten worden, doch weist ROSCOE selbst darauf hin, daß die Beständigkeit bei den Phosphorverbindungen von den Ortho- durch die Pyro- zu den Metaphosphaten fällt, während bei den Vanadaten gerade das umgekehrte der Fall ist und RAMMFLSBERG betont, daß trotz der Isomorphie der $\overset{II}{R}_3P_2O_8$ und $\overset{II}{R}_3V_2O_8$ sowie der $\overset{II}{R}_4P_2O_7$ und $\overset{II}{R}_4V_2O_7$ ein direkter Vergleich von Phosphaten und Vanadaten nicht am Platze ist, da 1) das Analogon der H_3PO_4 fehle, 2) K_3VO_4 und Na_3VO_4 durch Wasser nicht unter Bildung von K_2HPO_4 bzw. Na_2HPO_4 zersetzt werde, sondern den „Pyrophosphaten“ analoge Verbindungen ergeben, ferner 3) die große Zahl der sauren Vanadate (s. u.) charakteristisch für die Säure sei und sie weit von der Phosphorsäure entferne. —

RAMMELSBERG bezeichnet, um eine einfache Nomenklatur zu ermöglichen, die Sättigungsstufe $\overset{I}{R}VO_3$ bzw. $\overset{II}{R}(VO_3)_2$, also (im dualistischen Sinne) diejenigen Verbindungen bei denen das Sauerstoffverhältnis von Basis zu Säure gleich 1 : 5 ist ($2\overset{I}{R}VO_3 = \overset{I}{R}_2O,V_2O_5$; $\overset{II}{R}(VO_3)_2 = \overset{II}{R}O,V_2O_5$) als normale Vanadate, die Orthovanadate ($2\overset{I}{R}_3VO_4 = 3\overset{I}{R}_2O,V_2O_5$) als Drittelvanadate, die Pyrovanadate ($\overset{I}{R}_4V_2O_7 = 2\overset{I}{R}_2O,V_2O_5$) als Halbvanadate und es ist diese Nomenklatur in der Tat in Hinblick auf die große Zahl der sauren Vanadate (s. unten) sehr empfehlenswert.

a) *Orthovanadate.* (*Drittelvanadate* RAMMELSBERG's). — Dieselben sind weiß gefärbt, wenig beständig, da die löslichen sich schon beim Stehen der Lösung, die unlöslichen bei dem geringsten Säurezusatz in pyro- und metavanadinsaure Salze zersetzen (s. z. B. diesen Band bei V und K, sowie bei V und Na). Von den löslichen Salzen ist mit Sicherheit nur das Natriumsalz Na_3VO_4, $16H_2O$ etwas genauer bekannt. Die wäßrige Lösung des frisch bereiteten Natriumsalzes fällt Kalksalze weiß (der Nd. ist ein Gemenge von Calciumpyrovanadat und $Ca(OH)_2$), ROSCOE, Thallosalze hellgelb (der Nd. ist Thallopyrovanadat), CARNELLEY (*J. Chem. Soc. London* [2] **11**, (1873) 322; *J. B.* **1873**, 280), Ferrosalze dunkelgrau, Ferrisalze braungelb, gallertartig. Letzterer Nd. ist in HCl leicht, in Essigsäure nicht löslich. Aluminiumsalze werden hellgelb, gallertartig, Manganosalze gelbbraun, kristallinisch, Zinksalze weiß, gallertartig, Kobaltsalze graubraun, gallertartig, Nickelsalze kanariengelb, kristallinisch, Cuprisalze apfelgrün, Merkurisalze werden orangegelb gefällt. Bleiacetatlsg. gibt einen fast weißen Nd. von Bleiorthovanadat (s. unter Blei), ganz neutrale Silbersalze geben einen tieforangeroten Nd. von Silberorthovanadat (s. bei Silber).

b) *Pyrovanadate* (*Halbvanadate* RAMMELSBERG's). — Auch sie sind weiß gefärbt und ziemlich unbeständig. So wird das Natriumpyrovanadat $Na_4V_2O_7$, $18H_2O$ durch Einleiten von CO_2 in Na_2CO_3 und Natriummetavanadat zersetzt. Ihre Reaktionen sind fast die der Orthovanadate, nur sind das

Calcium- und das Baryumsalz beständige, weiße Niederschläge. Bleiacetat fällt hellgelbes basisches Bleipyrovanadat (s. bei Blei), ganz neutrale Silbersalze fällen schweres hellgelbes normales Silberpyrovanadat (s. bei Silber). Roscoe.

c) *Metavanadate* (*Normale Vanadate* Rammelsberg's). — Sie sind beständiger als die Ortho- und Pyroverbindungen und gleichfalls weiß gefärbt. Die Alkalimetavanadate werden gewöhnlich durch Auflösen von V_2O_5 in Alkalihydroxyden oder durch Einleiten von CO_2 in die Lsgg. von Alkalipyrovanadaten erhalten. Ihre wss. Lsgg. können auf $^1/_5$ bis $^1/_{10}$ des Wasservolumens eingedampft werden, welches zur Lsg. des festen Salzes nötig war, bevor sich etwas abscheidet. Norblad. Aus der Lsg. scheiden Stücke von NH_4Cl Ammoniummetavanadat, NH_4VO_3, ab, Sefström, welches aus kaliumhaltiger Lsg. immer kaliumhaltig, aus natriumhaltiger natriumfrei ist. Gerland. Die Salze der alkalischen Erden sind ziemlich löslich, das Magnesiumsalz ist sehr leicht, das Calciumsalz ziemlich leicht, das Strontiumsalz schwieriger, das Baryumsalz ziemlich schwer l., jedoch können sie durch Doppelzersetzung abgeschieden werden. Alkalimetavanadate fällen Aluminium- und Beryllium-, Yttrium-, Thorium-, Ferri-, Kobalt-, Cadmium-, Blei-, Uran-, Mercuri-. Mercuro- (sehr unvollständig) und Silbersalze gelb, Ferrosalze graubraun (vgl. unter Eisen), Zinksalze weiß. Stanno- und Stannisalze werden nicht gefällt. Mangano- Nickel- und Cuprisalze werden durch Alkalimetavanadate erst nach Zusatz von A. gelb gefällt. Berzelius. Cuprosalze werden durch Alkalimetavanadate hellgelb, kristallinisch gefällt. Roscoe. Die Baryum-, Cadmium-, Blei- und Silbersalze werden beim Stehen oder schneller beim Erwärmen farblos. Berzelius. Ob die erhaltenen Ndd. in allen Fällen Metavanadate sind, scheint zweifelhaft, nachdem Carnelley gefunden, daß der in Thallosalzen entstehende Nd. $6Tl_2O.7V_2O_5$ ist. —

d) *Saure Vanadate.* — Bei der Einwirkung stärkerer Säuren färben sich Ortho-, Pyro- und Metavanadate rotgelb bis rot und gehen in saure Salze über. Die Natur derselben ist noch nicht mit Sicherheit aufgeklärt. Man geht wohl in der Annahme nicht fehl, daß es sich um Verbindungen handelt, die sich, ähnlich den sauren Chromaten, Molybdaten etc. von durch Kondensation entstandenen, selbst nicht isolierbaren Polysäuren ableiten. Doch weiß man noch nicht einmal, ob diese Körper — sofern sie, was fast durchweg der Fall ist, wasserhaltig sind, Derivate von hypothetischen Anhydrosäuren oder wahre saure Salze sind. —

Da ihre Zahl zudem eine ungemein große ist, sieht man zweckmäßig z. Z. vollständig davon ab, die Formeln der Verbindungen anders als empirisch zu schreiben und folgt am besten einem Vorschlage Rammelsberg's, welcher als selbständige Verbindungen nur die, den Reihen $\overset{I}{R}_2O,2V_2O_5 - \overset{I}{R}_2O,3V_2O_5$ usw. angehörenden betrachtet und diese als Di-, Tri- usw. vanadate bezeichnet.

Alle übrigen Körper werden als Verbindungen einzelner Glieder dieser Hauptreihen untereinander oder mit normalem Vanadat angesehen: so ist $2R_2O,3V_2O_5 = R_2O,V_2O_5 + R_2O,2V_2O_5 - 2R_2O,5V_2O_5 = R_2O,2V_2O_5 + R_2O,3V_2O_5$ usw. Ihre Benennung erfolgt unter Zugrundelegung der oben erwähnten Ansicht Rammelsberg's (s. S. 88) nach seinem Vorschlage wie folgt: Es ist $2R_2O,3V_2O_5 = 1\,^1/_2$ fach saures, $2R_2O,5V_2O_5 = 2\,^1/_2$ fach saures usw. Vanadat. [Eine ebenfalls benutzte Nomenklatur ist die folgende: die Körper werden nach der Anzahl der im Mol. erhaltenen Vanadin*atome* bezeichnet: z. B. $R_2O,2V_2O_5$ als Tetra-, $R_2O,4V_2O_5$ als Octovanadat. Dann macht aber die Benennung von zwischen den Hauptreihen liegenden Körper, große Schwierigkeiten: $2K_2O,3V_2O_5$ wäre z. B. ein Tetrakaliumhexavanadat und $5K_2O,8V_2O_5$ ein Dekakaliumhexakaidekavanadat usw. Deswegen wird hier (vgl. z. B. Bd. IV, 1, S. 99 und 179) die Rammelsberg'sche Benennungs- und Schreibweise aus Zweckmäßigkeitsgründen beibehalten, ohne damit natürlich irgend eine Ansicht über die, wie gesagt, noch durchaus fragliche Natur dieser Verbindungen zum Ausdruck bringen zu wollen].

Nach P. Düllberg (*Z. physik. Chem.* **45**, (1903) 129; *C.-Bl.* **1903**, II. 985) sind die polyvanadinsauren Salze als saure Salze der vierbasischen Hexavanadinsäure $H_4V_6O_{17}$ aufzufassen, von denen das neutrale Salz in Lsgg. in $Na_3HV_6O_{17}$ und NaOH hydrolysiert ist. Das Divanadat $Na_2O,2V_2O_5$ ist in Wirklichkeit tertiäres Hexavanadat, $Na_3HV_6O_{17}$($3Na_2O,H_2O,6V_2O_5 = 2Na_3HV_6O_{17}$). Das Natriumorthovanadat ist nach Düllberg's Bestimmungen der Leit-

fähigkeit und der Gefrierpunktserniedrigung beim Gleichgewicht völlig in Pyrovanadat und freies NaOH zerfallen, das Metavanadat hat die Zusammensetzung $Na_3V_3O_9$, das Pyrovanadat bildet die Ionen V_2O_7'''', die nicht mit W. in Ionen HVO_4'' übergehen. — FOCK (*Z. Kryst.* **17**, (1889) 16) betrachtet gewisse saure Vanadate von sehr verschiedener Zusammensetzung als isomorphe Mischungen von normalen Vanadaten $\overset{I}{R}_2V_2O_6$ mit der freien Metavanadinsäure, HVO_3. (Vgl. auch Vanadin und Kalium.) —

Die Divanadate der Alkalimetalle werden aus den Metavanadaten durch Zusatz von Essigs., bis der entstehende Nd. sich nicht mehr löst, und Erkaltenlassen oder Verdunsten bei nicht zu hoher Temp. gebildet. Sie sind orangerot oder in kleinen Kristallen gelb und in W. (mit großem Färbevermögen, v. HAUER) löslich. BERZELIUS. Jedoch bedürfen die einmal angeschossenen Kristalle viel mehr W. zur Lsg., als ihre Lsg. vor der Abscheidung enthielt. v. HAUER. Viele aus Alkalidivanadaten durch Doppelzersetzung erhaltene Metallsalze sind l. (Calcium- und Strontiumsalz ziemlich leicht, Barium-, Beryllium-, Aluminium-, Ferri- Uran-, Silber-, Blei- und Merkurosalz sind schwerl. oder unl.), BERZELIUS. Es scheint jedoch zweifelhaft, ob die so erhaltenen Salze wirklich Divanadate sind (vgl. z. B. Baryum- und Strontiumsalz). — Kocht man die Lsgg. der Divanadate mit Oxalsäure, so erhält man blaue Flüssigkeiten. Aus denselben läßt sich nicht alles V als VO_2 durch NH_3 abscheiden. Sie werden beim Erhitzen unter Zusatz von HNO_3 grün und behalten diese Farbe auch bei langem Kochen mit überschüssiger HNO_3. — $HgCl_2$ fällt aus Divanadaten erst auf Zusatz von NH_3 einen gelben, voluminösen Nd., der anscheinend in A. ganz unl. ist, jedoch enthält das farblose Filtrat noch Vanadin. v. HAUER. — Kochendes W. zersetzt Divanadate entweder unter Abscheidung noch saurerer Salze, oder unter Fällung von leberbraunen Flocken von Vanadinpentoxydhydrat. NORBLAD. — Von den Trivanadaten sind nur wenige mit einiger Sicherheit bekannt. —

e) *Allgemeines.* — Die Vanadate sind größtenteils in A. unlöslich. Sie haben keinen eigentümlichen, von der Säure herrührenden Geschmack. Die geschmolzenen sauren Vanadate der Alkalien erstarren beim Abkühlen unter Sauerstoffentwicklung (*Spratzen*). Die Menge des entwickelten O ist umgekehrt proportional dem Alkaligehalt des Vanadates, P. HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* **90**, (1880) 744). Sie nimmt anfangs mit steigendem Alkaligehalt zu, dann wieder ab und ist gleich Null, wenn das Verhältnis $R_2O : V_2O_5 = 1 : 1$ geworden ist. Die Sauerstoffentwicklung ist bedingt durch die Dissoziation der geschmolzenen sauren Vanadate in Vanadylvanadate und freien O bei Temperaturerniedrigung. Beim erneuten Schmelzen nehmen sie aus der Luft unter Rückbildung der sauren Vanadate O auf, um beim Erstarren abermals zu spratzen usw. Besonders lebhaft zeigen diese Erscheinung die sauren Vanadate des Na, Li, Ag, weniger lebhaft die des K, gar nicht die des Rb und Cs, sowie die der übrigen Metalle. W. PRANDTL (*Ber.* **38**, (1905) 657). Vgl. auch die Angaben auf S. 85.

II. *Hydrate des Vanadinpentoxyds.* α) *Braunes.* $V_2O_5,2H_2O$. (sog. *Pyrovanadinsäure*, $H_4V_2O_7$, s. jedoch S. 88). — Man versetzt die kochende konz. Lsg. eines Alkalivanadates mit überschüssiger S., wäscht den Nd. aus und trocknet ihn bei Abschluß ammoniakhaltiger Luft. FRITZSCHE (*Petersb. Acad. Bull.* **9**, (1851) 202). — v. HAUER (*Wien. Akad. Ber.* **39**, (1860) 454) erhält den Nd. in reichlichster Menge beim Versetzen heißer konz. Lsgg. von Alkalidivanadaten mit konz. HNO_3 oder beim anhaltenden Erwärmen nach Zusatz der Säure. — Läßt sich eine Zeitlang, ohne verändert zu werden, mit heißem W. waschen, wird aber dann schleimig, geht durchs Filter und setzt sich beim Erkalten des Filtrates wieder in Flocken ab. Wie lange

man auch wäscht, das W. läuft stets gelb gefärbt ab, weil das Hydrat viel löslicher als das Anhydrid ist. — Dem Ferrihydroxyd ähnlich. — Löst sich frisch gefällt fast augenblicklich in NH_3. v. HAUER. — Enthält lufttrocken 15.9%, FRITZSCHE, 16.8% H_2O, v. HAUER, (ber. für $V_2O_5,2H_2O$: 16.50% H_2O), neben konz. H_2SO_4 getrocknet 8.75, FRITZSCHE, 9.2% H_2O, v. HAUER (ber. für V_2O_5,H_2O: 8.99% H_2O). — Nach DITTE (*Compt. rend.* **101**, (1885) 698; *J. B.* **1885**, 558) erhält man auf Zusatz von HNO_3 zu einer kalten Lsg. von NH_4VO_3 eine johannisbeerrote klare Fl.; beim Erhitzen trübt sie sich und läßt einen roten Nd. fallen, der nach dem Trocknen die Zusammensetzung $V_2O_5,2H_2O$ hat und von dem sich in 1 l kaltem W. nur 0.5 g V_2O_5 lösen. Eine andere Modifikation des Hydrates $V_2O_5,2H_2O$ soll sich bilden, wenn das durch Rösten von NH_4VO_3 und darauffolgendes Abrauchen mit HNO_3 bereitete V_2O_5 an der Luft liegt; unter einer Glocke über W. soll das tiefrote, sammetartige Pulver dann noch weitere 6 Mol. H_2O aufnehmen, die es an trockener Luft wieder verliert. Diese Angaben sind indes sehr zweifelhaft und von Niemandem bestätigt worden. Vgl. auch oben. —

[Beim Einengen der alkoholischen Lsg. von V_2O_5 (s. oben) scheiden sich hellgelbe Flocken eines Vanadinsäureäthylhydrates von der Zusammensetzung V_2O_5,C_2H_5OH,H_2O ab:

			Gefunden.
V_2O_5	182.4	74.01%	73.75%
2C	24.00	9.74%	10.11%
8H	8.6	3.27%	3.18%
2O	32.00	12.98%	12.96%
	246.46	100.00	100.00

Hellgelbes, leichtes Pulver; färbt sich an der Luft grün unter B. von Acetaldehyd. W. Prandtl.]

β) V_2O_5,H_2O (sog. *Metavanadinsäure* HVO_3?). — 1. Die Lsg. von Kupfervanadat [welches nach (2) erhalten und wesentlich $Cu_3(VO_4)_2$ ist] in wäßrigem SO_2 bildet beim Kochen goldgelbe, metallisch glänzende Schuppen, GERLAND (*J. pr. Chem.* [2] **4**, (1871) 139). Diese enthalten CuO, V_2O_5 und SO_2 und werden an der Luft schnell tief grün. Behandelt man sie mit überschüssiger H_2SO_3, so erhält man ein Gemenge brauner und orangegelber Kristalle, von welchen sich nur die ersteren in H_2SO_3 lösen. Die orangegelben Kristalle, GERLAND's Metavanadinsäure, sind luftbeständig, verlieren bei 130° nicht an Gewicht, bei dunkler Rotglut geben sie W. ab und lassen V_2O_5 zurück. — NH_3 greift schwierig an, Na_2CO_3 löst erst nach längerem Kochen. — 2. Fällt man Ammonium[-meta-?]vanadat durch $CuSO_4$, so liefert das Filtrat beim Eindampfen dieselben Kristalle, doch enthalten sie bis 12% Cu, von dem sie sich durch H_2SO_3 befreien lassen. GERLAND (*Bull. Soc. Chim. Paris* [2] **19**, (1873) 501). Dieses Filtrat behält die Eigenschaft *β*) abzuscheiden einige Tage, dann erleidet es eine Veränderung, so daß es nach acht Tagen auch beim Kochen klar bleibt. Die frisch bereitete Lsg. hinterläßt, in flachen Schalen bei niederer Temp. rasch verdunstet, einen kristallinischen Rkstd., der sich in kaltem W. klar löst und dann beim Erhitzen *β*) abscheidet. Dieselbe Lsg., fünf Tage dialysiert, läßt fast jede Spur von Salzen durchgehen, während lösliches V_2O_5 zurückbleibt. Ihre Lsg. bleibt beim Erhitzen klar und setzt erst nach starkem Eindampfen *α* ab. — 3. Man versetzt eine, überschüssiges NH_4Cl enthaltende Lsg. von $CuSO_4$ mit Ammonium[-meta-?]vanadat, bis der Nd. bleibend zu werden beginnt und erhitzt einige Stunden auf 75°, wobei sich fast alles V als *β*) abscheidet, jedoch mit etwas Kupfersalz und *α*) verunreinigt, wovon es durch verd. H_2SO_4 und H_2SO_3 getrennt werden kann. — Statt Kupfersalz läßt sich auch Zinksalz anwenden. — Goldglänzende Flitter, als Goldbronze verwendbar, aus verd. Lsg. durch schnelles Erhitzen dargestellt weniger schön, aber haltbarer, so daß stundenlanges Kochen mit Na_2CO_3 oder $(NH_4)_2CO_3$ kaum angreift. — Enthält häufig ein wenig NH_3. GERLAND (*Ber.* **9**, (1876) 872). Enthält reichlich NH_3 und gibt in der Röhre erhitzt schwarze Kristallblätter von Vanadindioxyd. GUYARD (*Bull. Soc. Chim.* [2] **25**, (1876) 356). Hiernach hält GUYARD die Metavanadinsäure für Ammoniumvanadat; in der Tat sind obige Bildungsweisen für eine Metavanadinsäure rätselhaft und es scheint GERLAND's Metavanadinsäure mit dem Ammoniumtrivanadat von NORBLAD identisch zu sein. Auch Darst. (1) ist mit dieser Annahme vereinbar, da nach GERLAND (*Ber.* **10**, (1877) 1218) das $Cu_3(VO_4)_2$ nicht NH_3-frei zu erhalten ist. GERLAND fand im Mittel 90.85% V_2O_5 (ber. für HVO_3 = 91.01, für $(NH_4)_2O,3V_2O_5$ = 91.30% V_2O_5) und bestimmte nur den Glühverlust. S. M. JÖRGENSEN.

γ) $3V_2O_5,2H_2O$ (sog. *Hexavanadinsäure* $H_4V_6O_{17}$). — Soll nach DÜLLBERG (*Z. physik. Chem.* **45**, (1903) 129; *C.-Bl.* II. 985) in den Lsgg. saurer Vanadate existieren, jedoch sehr unbeständig sein und leicht in das braune Hydrat (*α*) übergehen. Vgl. d. Bd., S. 89.

δ) *Kolloidales Vanadinpentoxyd* stellt W. BILZ (*Ber.* **37**, (1904) 1098, 1770) dar, indem er NH_4VO_3 mit verd. HCl verreibt, wobei ein rotbraunes Pulver [V_2O_5?] zurückbleibt. Beim Auswaschen dieses Pulvers mit kaltem W. tritt ein Punkt ein, bei welchem das Waschwasser beginnt, gefärbt durchzulaufen. Bringt man dann den Filterinhalt in reines W., so löst er sich vollständig zu einer klaren, kräftig rotgelb gefärbten Fl. auf. (Im übrigen s. oben unter *α*).

G. *Oxydationsprodukte des V_2O_5.* a) *Uebervanadinsäure, Pervanadinsäure,* HVO_4 (?). — Eine angesäuerte Lsg. von NH_4VO_3 wird durch H_2O_2 tiefrot gefärbt. Die Farbe ist beständiger als die der Ueberchromsäure. Barreswil (*Ann. Chim. Phys.* [3] **20**, (1847) 369; *J. B.* **1847**, u. **1848**, 418). — Mit H_2O_2-haltigem Aether färbt sich angesäuerte Vanadinsäure noch bei einem Gehalt von $^1/_{40000}$ V_2O_5 deutlich rot, bei $^1/_{84000}$ noch schwach rosenrot. Der Aether bleibt ungefärbt. Auch gewöhnlicher Ae. allein rötet deutlich (wohl infolge eines Gehaltes an H_2O_2, so auch ozonisiertes Terpentinöl, nicht aber durch P erzeugtes Ozon oder aus BaO_2 oder $K_2Cr_2O_7$ entwickelter Sauerstoff. Durch Ueberchromsäure gebläuter Aether entfärbt sich beim Schütteln mit angesäuertem Alkalivanadat und rötet letzteres. G. Werther (*J. pr. Chem.* **83**, (1861) 195; *J. B.* **1861**, 849). — Die Uebervanadinsäure wurde von A. Scheuer (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1898) 284; *C.-Bl.* **1898**, I. 983) beim Eindunsten einer Lsg. von V_2O_5 in H_2O_2 im Vakuum in gelben Krusten erhalten, jedoch nicht analysiert. In W. mit roter Farbe löslich. Auf Zusatz von HCl entwickelt die Säure O und Cl. Siehe auch L. Pissarjewski (*J. russ. phys.-chem. Ges.* **34**, (1902) 472; *C.-Bl.* **1902**, II. 565).

Scheuer erhielt durch Einw. von H_2O_2 auf angesäuerte Lsgg. von Metavanadaten eine Anzahl von Salzen, die nach dem Typus R^IVO_4 zusammengesetzt sind und als *Pervanadate* bezeichnet werden. Die Pervanadate sind gelbe, amorphe oder mikrokristallinische, in A. unlösliche Pulver. Beim Behandeln mit verd. H_2SO_4 geben sie ein Atom O ab, mit HCl entweicht O und Cl, demnach können sie von einer (hypothetischen) Säure HVO_4 abgeleitet werden.

b) *Pyropervanadinsäure.* — Durch Einwirkung von Alkalisuperoxyden auf Alkalipervanadate erhielten P. Melikoff u. L. Pissarjewski (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 405; *C.-Bl.* **1899**, I, 664) Verbindungen, die sie als Salze einer hypothetischen Pyropervanadinsäure $H_4V_2O_{11}$, in welcher vier Sauerstoffatome aktiv sind ($H_4V_2O_{12} = H_4V_2O_7 + 4O$), betrachten. Weiteres hierüber s. bei den Verbindungen des V mit Kalium, Ammonium usw.

Vanadin und Stickstoff.

Uebersicht. I. *Vanadinnitride*, S. 92. — II. *Derivate des Ammoniaks.* A. Ammoniumvanadite, S. 93. — B. Ammoniumvanadate, a bis h, S. 93 bis S. 96. — C. Ammoniumpervanadat, S. 96. — D. Ammoniumvanadylvanadate, S. 96. — III. *Derivate des Hydroxylamins*, S. 97. — IV. *Derivate der Salpetersäure*, a) Vanadylnitrat, S. 98; b) Vanadiumnitrat, S. 98.

I. *Vanadinnitride.* a) VN. *Vanadinmononitrid.* Roscoe. Von Berzelius für Metall gehalten. — 1. Man leitet über in einer Kugelröhre befindliches $VOCl_3$ trockenes NH_3-Gas, erhitzt, bis alles NH_4Cl verflüchtigt ist, bringt das zurückbleibende schwarze Pulver in ein Platinschiffchen, erhitzt dasselbe in einem trocknen Strom von NH_3 in einem Porzellanrohr im Windofen mehrere Stunden zum vollen Weißglühen und läßt unter Ueberleiten von NH_3 erkalten. Roscoe (*Ann. Pharm. Suppl.* **6**, (1868) 114). — 2. Vorteilhafter wird es erhalten durch sehr langes Weißglühen des beim Glühen von NH_4VO_3 bei Luftabschluß bleibenden Rückstandes, oder 3. durch Weißglühen des V_2O_3 im NH_3-Strome. Roscoe (*Ann. Pharm. Suppl.* **7**, (1870) 70). — 4. Bildet sich auch beim Erhitzen von met. V in reinem Stickstoff. (Roscoe, ebendort, S. 87).

Graubraunes Pulver, welches metallglänzende Teilchen enthält. — Bei gewöhnlicher Temp. luftbeständig, verglimmt beim Erhitzen an der Luft zu blauem Oxyd [VO_2 ?], welches bei weiterem Erhitzen schmilzt und zu V_2O_5 wird. Verliert in H erhitzt nur 8.6% an Gewicht. Entwickelt mit Natronkalk erhitzt NH_3. Roscoe (*Ann. Pharm. Suppl.* **6**, (1868) 114).

b) VN_2. *Vanadindinitrid.* Roscoe. — Man erhitzt $VOCl_3$ in einem Strome

von trockenem NH_3, bis sich das meiste NH_4Cl verflüchtigt hat, wäscht mit NH_3-haltigem W. und trocknet im Vakuum neben konz. H_2SO_4. — Erhitzt man bis zum schwachen Glühen des Glasrohres unter häufigem Umlegen desselben, so belegt sich das Glas mit einer silberähnlichen Schicht, während der übrige Inhalt schwarz und pulvrig ist und 68.64 bis 70.25% V enthält. Bei der Temp., welche eine böhmische Glasröhre verträgt, enthält das Produkt etwa 71.5% V, bei Weißglut dargestellt liefert das Produkt mit KOH geschmolzen kein NH_3 [? vgl. a]. Uhrlaub.

Schwarzes Pulver, das bei Luftzutritt NH_3 entwickelt und sich oxydiert. — Schmelzendes KOH entwickelt NH_3, NaOCl Stickstoff. HNO_3 wirkt in der Kälte nicht, beim Erwärmen lebhaft. Die Verbindung enthält höchstens 0.1% Wasserstoff. Uhrlaub. (*Verbind. einiger Metalle mit Stickstoff*, Göttingen 1859, 21; *Pogg.* **103**, (1858) 134). Vgl. auch Šafařik (*Sitz.-Ber. Akad.* (*Wien.*) **33**, (1858) 5).

			Roscoe. (1)	Roscoe. (2)			Uhrlaub. Mittel.
V	51.2	78.48	77.8		V 51.2	64.58	64.14
N	14.04	21.52	20.15	20.15	2N 28.08	35.42	
VN	65.24	100.00	97.95		79.28	100.00	

II. *Derivate des Ammoniaks.* A. *Ammoniumvanadite.* (Vgl. S. 78.) — a) $2(NH_4)_2O,V_2O_4$. — Von A. Ditte (*Compt. rend.* **102**, (1886) 1310; *J. B.* **1886**, 464) in kleinen grünen Kriställchen erhalten, als er die Lsg. von $V_2O_3J_2,2HJ,8H_2O$ (s. S. 125) mit NH_3 versetzte und den entstandenen dunkelgrünen Nd. aus heißem W. umkristallisierte. Die Lsg. des Salzes wird an der Luft unter Oxydation farblos. (Das Salz dürfte wohl nach seiner grünen Farbe ein Ammoniumvanadylvanadat (s. unten) gewesen sein W. P.).

b) $(NH_4)_2O,2V_2O_4,3H_2O$. — Man fügt zu der gelinde erwärmten Lsg. eines Vanadylsalzes überschüssiges NH_3, bis der zuerst entstandene Nd. wieder mit schwarzbrauner Farbe gelöst ist, und läßt die Fl. in einem gut verschlossenen Gefäße langsam erkalten, wobei sich das Salz unter Entfärbung der ammoniakalischen Lsg. als braunes Kristallpulver abscheidet. — Löst sich in W. mit brauner (fast schwarzer, Crow) Farbe und wird daraus durch NH_3 wieder als braunes Pulver gefällt. Man wäscht schnell mit NH_3 (dann mit A., der etwas Essigs. enthält, Crow) und trocknet im Vakuum, Berzelius, neben konz. H_2SO_4, weil das Salz an der Luft ziemlich schnell oxydiert wird. Crow (*J. Chem. Soc. London* **30**, (1876) 460). — Läßt man die wss. Lsg. im Vakuum neben $CaCl_2$ verdunsten, so verliert sie NH_3 und hinterläßt einen braunen, nicht mehr in W. lösl. Rückstand. Berzelius. — Nach J. Koppel u. R. Goldmann (*Z. anorg. Chem.* **36**, (1903) 297) erhält man diese Verbindung nur dann rein, wenn man zu einer zum Sieden erhitzten NH_3-Lsg. (spez. Gew. 0.90) die gleiche Menge siedender blauer Vanadylsalzlsg. (im Liter höchstens 30 g V_2O_5 enthaltend) langsam unter Umrühren hinzugefügt und die goldbraune Fl. in einer gut verschlossenen vollständig gefüllten Flasche erkalten läßt. — Braue goldglänzende Nädelchen oder Schuppen; in W. leicht l., in A., Ae und NH_3 unlöslich. — Die Verbindung gibt leicht NH_3 an der Luft ab, weswegen Koppel u. Goldmann lediglich durch Bestimmung des Vanadin und NH_3 in dem ganz frisch bereiteten Salz das Verhältnis $(NH_4)_2O : V_2O_4$ in Uebereinstimmung mit den Angaben von Crow ermittelten, den Wassergehalt aber fraglich lassen.

			Crow.	
$(NH_4)_2O$	52.14	11.88	12.51	12.24
$2V_2O_4$	332.8	75.81	75.99	76.07
$3H_2O$	54.04	12.31		
$(NH_4)_2O,2V_2O_4,3H_2O$	438.98	100.00		

B. *Ammoniumvanadate.* a) $(NH_4)_2O,V_2O_5$ (*Ammoniummetavanadat*, NH_4VO_3). α) Weißes. — Darst. s. ds. Bd. S. 80 u. ff.). Bildungswärme: V_2O_5 fest + H_2O flüssig + $2NH_3$ gasförmig = $2NH_4VO_3$ fest + 43.6 Kal. Matignon (*Chem.-Ztg.* **29**, (1905) 987). — Farbloses Kristallmehl oder farblose durchscheinende, kristallinisch-körnige Rinden. Berzelius. Zuweilen größere Kristalle, an-

scheinend mit dem wasserfreien KVO_3 isomorph. Norblad. — Färbt sich bei schwächerem Erhitzen unter Verlust von etwas NH_3 zitrongelb, dann (indem es alle Zwischenstufen durchläuft, Norblad) braun, Berzelius, dunkelbraun dann wieder rost- oder zimmtbraun. Erhitzt man, wenn kein NH_3-Geruch mehr wahrnehmbar, zuerst zum schwachen Braunglühen, so geht die Farbe durch Dunkelbraun und Graublau im Augenblicke des Schmelzens in Kreuzdornbeerrot über, bei starker Rotglut erscheinen in der leichtflüssigen Masse von V_2O_5 sich lebhaft bewegende kleine dunkle Partikeln, die beim Lösen der Säure in Alkalien als kleine, graphitgraue, glänzende Prismen von Tetroxyd zurückbleiben. Norblad. Im Sauerstoffstrome erhitzt bildet das Salz reines V_2O_5. Roscoe (*Ann. Pharm. Suppl.* 6, (1868) 104). Bei raschem Glühen im bedeckten Tiegel bleibt ein (N-haltiges, Roscoe) Gemenge von Dioxyd mit wenig Trioxyd und Vanadylvanadat. Der Rkstd. färbt daher W. grün; kochendes NH_3 entzieht ihm V_2O_5, hierauf H_2SO_4 das V_2O_4, während V_2O_3 zurück bleibt. — S. auch Ditte (*Compt. rend.* **101**, (1885) 698, 1487; *J. B.* **1885**, 557, 560). — C. Matignon (*Chem.-Ztg.* **29**, (1905) 986) hat von den Zwischenprodukten, die sich beim Erhitzen von NH_4VO_3 bilden, ein schwarzes, metallisch glänzendes Salz von der Zusammensetzung $5V_2O_5,2NH_4VO_3$ isoliert Vgl. d. Bd. S. 96 unter g). —

Das Salz ist nur sehr wenig in kaltem W. ohne dasselbe zu färben löslich, schnell in kochendem mit gelber Farbe, Berzelius; es löst sich leicht bei 70°, sehr wenig über und unter dieser Temp. Guyard (*Bull. Soc. Chim.* [2] **25**, (1876) 355). Kaltes W. löst nur 10 g pro Liter, kochendes 63 g, wobei jedoch ein Teil zersetzt wird. Ditte (*Compt. rend.* **102**, (1886) 918; *J. B.* **1886**, 459). — Die gelbe Färbung der heißen wss. Lsg. scheint nicht von Ammoniakverlust herzurühren, denn sie tritt auch ein, wenn man das Salz mit kaltem W. in eine verschlossene, fast ganz damit gefüllte Flasche bringt und diese in kochendes W. taucht. Die gelbe Lsg. wird durch NH_4Cl oder A. gelb gefällt, entfärbt sich jedoch bei Zusatz von NH_3, und wird dann durch NH_4Cl weiß gefällt. Berzelius. Nach v. Hauer und Norblad gibt die Lsg. beim Erhitzen NH_3 ab. — Die gelbe Lsg. des NH_4VO_3 in heißem W. färbt sich bei andauerndem Kochen zunächst orangegelb und trübt sich nach einigen Stunden, indem sich Blättchen des Trivanadates absetzen. Eine heiße Lsg. des NH_4VO_3 muß daher einen Ueberschuß an NH_3 enthalten, wenn sie farblos bleiben soll; sie setzt dann beim Erkalten farblose, glänzende, stark lichtbrechende, aus sechsseitigen Prismen mit aufgesetzten, langen und spitzen Pyramiden bestehende Kristalle ab. A. Ditte (*Compt. rend.* **102**, (1886) 918; *J. B.* **1886**, 460).

Eine Lsg. von NH_4VO_3 gibt mit Helianthin Rotfärbung, wenn man ihr halb soviel H_2SO_4 zusetzt als dem NH_4 entspricht. Der Farbenumschlag ist sehr scharf und entspricht der Verbindung HVO_3,NH_4VO_{34}. Phenolphthalein gibt keinen scharfen Umschlag. Matignon.

Die wäßrige Lsg. von NH_4VO_3 gibt mit Galläpfelaufguß, Berzelius, Gallussäure, Wagner (*Dingl. Pol. J.* **223**, (1877) 633) Pyrogallol, Böttger (*C.-Bl.* **1873**, 514) eine schwarze Flüssigkeit. Ueber die Verwendbarkeit derselben als Tinte s. d. Bd. S. 69. Maclurin gibt eine tiefschwarzgrünliche, Brenzkatechin ebenfalls, Hämatoxylin eine tief schwarzblaue Fl., Brasilin in wss. Lsg. mit wenig NH_4VO_3 versetzt wird dunkelviolett. Ohne alle Einwirkung sind Phenol, Salicylsäure, Resorcin, Hydrochinon, Eosin und Fluorescein. Wagner. — Mit Sesamöl und dem gleichen Volum einer Lsg., die aus 3 g NH_4VO_3, 50 ccm W. und 100 ccm konz. H_2SO_4 bereitet wurde, erhält man eine intensiv grüne Färbung. Bellier (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **23**, (1900) 131).

			Berzelius.	Roscoe (Mittel).
$(NH_4)_2O$	52.14	22.23		
V_2O_5	182.4	77.77	77.59	77.75
$(NH_4)_2O,V_2O_5$	234.54	100.00		

β) *Gelbes.* — Man digeriert V_2O_5 in verschlossenem Gefäße mit NH_3, übersättigt die kalte rotgelbe Lsg. stark mit NH_3 (in der Wärme tritt Entfärbung und Bildung von α) ein) und läßt freiwillig verdunsten. — Undeutliche, zitrongelbe Kristalle, mit derselben Farbe in kaltem W. l. und daraus wieder durch A. fällbar. Berzelius. Vgl. das Baryumsalz.

b) $2(NH_4)_2O,3V_2O_5$, mit 4 oder $6H_2O$. *1½ fach saures Ammoniumvanadat*

(*Ammoniumsesquivanadat von* DITTE). — Bildet sich, wenn man V_2O_5 auf eine gesättigte Lsg. von $(NH_4)_2C_2O_4$ einwirken läßt (neben hellgelben Kristallen eines Oxalovanadates, vgl. d. Bd. bei Vanadin und Kohlenstoff). — Rubinrote, durchsichtige, klinorhombische Kristalle; in kaltem W. leicht löslich. Enthalten je nach der Temp., bei welcher sie kristallisieren, 4 oder 6 Mol. H_2O. DITTE (*Compt. rend.* **102**, (1886) 918; *J. B.* **1886**, 460).

c) $(NH_4)_2O,2V_2O_5$ mit 2 oder $3H_2O$. *Ammoniumdivanat.* — 1. Man sättigt wäßriges NH_3 in einer verschlossenen, erwärmten Flasche mit V_2O_5 und läßt die Lsg. verdunsten, BERZELIUS, oder dampft bei höchstens 50 bis 60° zur Kristallisation ein, GUYARD; oder besser 2. man fügt zu einer fast kochenden (etwa 70° heißen, GUYARD) Lsg. von B a, α) kleine Mengen konz. Essigsäure, bis sich der Nd. wieder gelöst hat [bis die gelbe Lsg. bleibend rot wird; ein eigentlicher Nd. entsteht nicht, v. HAUER (*Sitz.-Ber. Akad. Wien.* **21**, (1856) 337), DITTE (*Compt. rend.* **102**, (1886) 918; *J. B.* **1886**, 419)] und läßt die morgenrote Fl. zum Kristallisieren erkalten, oder besser freiwillig, BERZELIUS, aber vor Staub geschützt, welcher reduzierend wirkt, neben konz. H_2SO_4 verdunsten. v. HAUER, DITTE. — Beim Erkalten erhält man kleine unregelmäßige, bei freiwilligem Verdunsten große, morgenrote, durchsichtige Kristalle, BERZELIUS, große granatrote Kristalle mit goldigem Reflex, welche oft als sechsseitige Tafeln erscheinen, deren Grundform aber ein schiefrhombisches Prisma ist. DITTE. — Luftbeständig, BERZELIUS, v. HAUER, verliert an der Luft, obwohl sehr langsam, Wasser. NORBLAD (*Upsala Univ. Årsskr.* **1874**). Löslich in W., daraus durch A. (oder NH_4Cl, v. HAUER) als zitronengelbes Pulver fällbar. BERZELIUS. Die rote wäßrige Lsg. ist sehr unbeständig und scheidet nach kurzer Zeit gelbe Blättchen des Trivanadates aus (s. unten f). NORBLAD. DITTE. — Die v. HAUER beschriebene Verb. ist nach RAMMELSBERG (siehe bei d) und e) (*Sitz.-Ber. Akad. Berlin.* **1883**, I. 3) entweder d) oder noch wahrscheinlicher e).

	c		v. HAUER.	NORBLAD.
$(NH_4)_2O$	52.14	10.66	9.18	10.64
$2V_2O_5$	364.8	74.60	75.46	74.35
$4H_2O$	72.06	14.74		
$(NH_4)_2O,2V_2O_5,4H_2O$	489.00	100.00		

DITTE's Salz hat die Zusammensetzung: $(NH_4)_2O,2V_2O_5,3H_2O$.

d) $3(NH_4)_2O,7V_2O_5,4H_2O$. $^7/_3$ *fach saures Ammoniumvanadat.* — Wurde aus einer essigs. Lsg. als pulvriges gelbrotes Salz erhalten. Ber. V : 47.73 %, NH_4 : 7.16 %. Gef. V : 47.93 %, NH_4 : 7.23 %. — Damit identisch ist nach RAMMELSBERG (*Sitz.-Ber. Akad. Berlin* **1883**, 3; *J. B.* **1883**, 415) vielleicht HAUER's als Divanadat beschriebene Verbindung, welche $(NH_4)_2O : V_2O_5 = 1 : 2.34$ und nicht $= 1 : 2$ ergibt.

e) $2(NH_4)_2O,5V_2O_5,10H_2O$. $^5/_2$-*fach saures Ammoniumvanadat.* — Man fügt zur Lsg. von B a, α) nur soviel Essigsäure, bis sie dauernd rotgelb gefärbt ist und läßt die Lsg. freiwillig verdunsten. — Schöne rote Kristalle des quadratischen Systems, Kombination des zweiten Prismas mit einem Quadratoktaeder, der Endfläche und Abstumpfungen der Endkanten. Ber. V : 42.81 %, NH_4 : 6.02 %. Gef. V : 42.56 %, 42.66 %, 42.87 %. NH_4 : 5.88 %, 5.89 %, 5.78 %. v. HAUER's Salz c) ist vielleicht identisch mit e). RAMMELSBERG.

f) $(NH_4)_2O,3V_2O_5$. *Ammoniumtrivanadat.* α) *Wasserfreies.* — Löst man das durch A. gefällte, bei gelinder Wärme von A. befreite Salz B c) in lauwarmem W. und erhitzt die klare rote Fl. im Wasserbade, so scheidet sich allmählich f, α) ab, als goldglänzender Nd. von mikroskopischen rhombischen Tafeln, deren gegenüberliegende Ecken parallel abgestumpft sind. Die Mutterlauge bleibt strohgelb gefärbt. $2[(NH_4)_2O,2V_2O_5] = (NH_4)_2O,3V_2O_5 +$

$2NH_4VO_3$. NORBLAD. — Scheidet sich auch bei größerem Zusatz von Essigs. zur Lsg. von Ba,α) sowie aus der Mutterlauge von Be) beim Erhitzen ab. RAMMELSBERG. — Auch bei längerem Kochen der Lsg. von Ba,α) sowie, wenn man die Lsg. desselben mit V_2O_5 versetzt und die nunmehr rote Lsg. auf 70° erwärmt. DITTE (*Compt. rend.* **102**, (1886) 918, 1019, 1105; *J. B.* **1886**, 460, 463). — Nach dem Trocknen äußerst leichtes Pulver. Gibt bei 125° kein, bei 160° nur Spuren, bei 350° alles NH_3 ab. In kaltem und heißem W. fast unlöslich. NORBLAD. Die kochende Lsg. enthält nur 1.5 g im Liter. DITTE. (Vgl. Metavanadinsäure, ds. Bd. S. 91). — Dieses Salz ist das beständigste von allen sauren Vanadaten und tritt deshalb unter den verschiedensten Umständen auf. DITTE.

β) *Wasserhaltiges.* 1) *Mit $5H_2O$.* — Man gießt einige Tropfen Essigs. in eine kalte und gesättigte Lsg. von Ba,α); es entsteht ein roter Nd., der sich in mehr Essigs. zu einer granatroten Fl. auflöst. Diese gibt beim Verdunsten im trockenen Vakuum sehr kleine, dunkelrote, undurchsichtige Kristalle, welche sehr wenig l. in W. sind, und sich daher durch Waschen leicht rein erhalter lassen. DITTE (*Compt. rend.* **102**, (1886) 918).

2. *Mit $6H_2O$.* — Die Mutterlauge von Bc) ist tief rot gefärbt und liefert zuweilen, besonders nach mehrmaligem Umkristallisieren von Bc), wobei vielleicht (kaum, NORBLAD) NH_3 entweicht, über halbzoll große, rote Kristalle, viel leichter l. als Bc). [War das von BERZELIUS beschriebene Salz Bc) vielleicht dieses?] Beim Umkristallisieren entsteht, auch bei Gegenwart von freier Essigs., anfänglich zumeist etwas Salz Bc). — Luftbeständig. Verliert schon bei mäßigem Erhitzen bei Luftabschluß NH_3 und H_2O, ohne zu schmelzen. v. HAUER (*Sitz.-Ber. Akad. Wien* **39**, (1860) 455). NORBLAD konnte dieses Salz nicht erhalten (ebensowenig RAMMELSBERG), das von ihm dargestellte entsprechend zusammengesetzte Kaliumsalz ist ihm ganz unähnlich.

	α		NORBLAD. (Mittel)
$(NH_4)_2O$	52.14	8.70	8.53
$3V_2O_5$	547.2	91.30	91.21
$(NH_4)_2O,3V_2O_5$	599.34	100.00	99.74

	β 2)		v. HAUER.		
$(NH_4)_2O$	52.14	7.37	8.26		6.93
$3V_2O_5$	547.2	77.35	77.61	76.89	77.16
$6H_2O$	108.09	15.28			
$(NH_4)_2O,3V_2O_5,6H_2O$	707.43	100.00			

RAMMELSBERG's Analysen stimmen mit denjenigen von NORBLAD überein.

g) $(NH_4)_2O,6V_2O_5$. — Von MATIGNON beim vorsichtigen Rösten von Ba,α) als schwarzes metallisch glänzendes Pulver erhalten (s. oben, S. 94).

h) *Von fraglicher Zusammensetzung.* — Die mit HCl versetzte Lsg. des Ammoniumdivanadates, zuerst bei 30° bis 40° verdunstet, dann, wenn sie sich entfärbt hat, bei gewöhnlicher Temp., setzt höchst kleine, würflige, braune Körner ab, ein Gemenge von saurem Ammoniumvanadat und basischem Vanadylchlorid [?]. BERZELIUS.

C. *Ammoniumpervanadat.* NH_4VO_4. — Versetzt man eine gesättigte Lsg. von NH_4VO_3 in wss. H_2O_2 mit A., so fällt nach kurzer Zeit ein gelber flockiger Nd. aus. A. SCHEUER (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1898) 294). Vgl. d. Bd. S. 92.

			SCHEUER. (Mittel)
NH_4	18.07	13.56	13.38
VO_3	99.20	74.43	73 97
O	16.00	12.01	11.88
NH_4VO_4	133.27	100.00	99.23

Ueber die Vanadate organischer Stickstoffbasen s. bei Vanadin und Kohlenstoff.

D. *Ammoniumvanadylvanadate.* — Setzt man die Lsg. des Vanadylhydroxyd in wäßrigem $(NH_4)_2CO_3$ in einem hohen engen Zylinder der Luft aus, so bilden sich auf dem Boden schwarzgrüne strahlige Kristalle. — NH_3 und $(NH_4)_2CO_3$ gibt mit der grünen wäßrigen Lsg. des grünen Oxyds (s. ds. Bd. S. 79) ein grünes Gemisch. BERZELIUS.

a) $(NH_4)_2O,2V_2O_4,2V_2O_5,14H_2O$. — Bildet sich, wenn man V_2O_5 in kochendem NH_3 löst, $^2/_3$ davon mit SO_2 reduziert, mit dem unveränderten letzten Drittel wieder mischt, die Fl. mit NH_3 schwach alkalisch macht, sowie, ohne zu kochen mit Essigs. ansäuert und mit A. versetzt. — Grünschwarzer kristallinischer Nd., sehr unbeständig. J. T. BRIERLEY (*J. Chem. Soc. London* **49**, (1886) 30; *J. B.* **1886**, 457). — Verhalten beim Erhitzen: S. S. 79 unter d).

			Brierley.
$(NH_4)_2O$	52.14	5.20	5.67
$2V_2O_4$	332.8	33.22	33.20
$2V_2O_5$	364.8	36.41	35.62
$14H_2O$	252.21	25.17	
$(NH_4)_2O,2V_2O_4,2V_2O_5,14H_2O$	1001.95	100.00	

b) $3(NH_4)_2O,2V_2O_4,4V_2O_5,6H_2O$. — Bildet sich aus D a), wenn man zu der mit NH_3 alkalisch gemachten Lsg. NH_4Cl setzt und eine Zeitlang gelinde erhitzt. — Kleine dunkelviolette, metallglänzende Krystalle, aus achteckigen Blättchen bestehend. Brierley.

				Brierley.	
$3(NH_4)_2O$	156.42	11.79	11.68	12.40	11.51
$2V_2O_4$	332.8	25.08	25.64	24.77	25.15
$4V_2O_5$	729.6	54.98	55.48	55.29	55.42
$6H_2O$	108.09	8.15			
$3(NH_4)_2O,2V_2O_4,4V_2O_5,6H_2O$	132.691	100.00			

c) $(NH_4)_2O,V_2O_4,4V_2O_5,8H_2O$. — Bildet sich, wenn eine Lsg. von NH_4VO_3 mit einer Vanadylsalzlsg. vermischt wird. — Feines grünes kristallinisches Pulver. W. Gibbs (*Proc. Am. Akad.* [2] **13**, (1885—1886) 50; *J. B.* **1886**, 530).

			Gibbs.
$(NH_4)_2O$	52	4.76	4.50
$2VO_2$	166.6	15.24	15.21
$4V_2O_5$	730.4	66.82	66.98
$7H_2O$	144	13.18	13.31 Diff.
$(NH_4)_2O,V_2O_4,4V_2O_5,8H_2O$	1093.0	100.00	100.00

III. *Derivate des Hydroxylamins. Ammoniumhydroxylaminvanadate.* — a) $HVO_3,2NH_3O,2NH_3(VO_5N_4H_{13})$. — Zur Darstellung sättigt man 100 ccm starkes Ammoniakwasser bei 5° vollständig mit gasförmigem NH_3 und fügt dann 10 g zerriebenes Hydroxylaminchlorhydrat hinzu. In die mit Eis auf 0° abgekühlte Fl. werden 3 g NH_4VO_3 allmählich eingetragen; unter öfterem Umschütteln läßt man so lange bei 0° stehen, bis aus der gelben Lsg. sich eine einheitliche Kristallisation abgeschieden hat. Diese wird mit möglichst starkem NH_3 gewaschen und auf porösem Thon über KOH in einer trockenen Atmosphäre von NH_3 bei möglichst niederer Temp. getrocknet. — Zitronengelbe, zu Rosetten vereinigte Blätter. Werden durch W. und verd. NaOH sehr schnell unter Gasentwicklung zersetzt; starkes Ammoniakwasser greift bei niederer Temp. nicht an. Verd. HCl oder H_2SO_4 lösen rasch unter starker Gasentwicklung (viel NO) mit hellgrüner Farbe. Beim Erhitzen schwache Verpuffung unter Verstäubung eines schwärzlichen Pulvers. — Wird für das Ammoniumsalz einer Hydroxylaminvanadinsäure $V(NHOH)_2(OH)_3$ also für $V(NHOH)_2(ONH_4)_2OH$ angesehen. Ber.: 25.50 V; 27.65 N; Gef.: 25.53V, 28 N. K. A. Hofmann u. V. Kohlschütter (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1898) 470).

b) $HVO_3,3NH_3O,2NH_3(VO_6N_5H_{16})$. — Darstellung ähnlich wie bei a), doch darf man auf 10 g $NH_3O.HCl$ nur 1.5 g NH_4VO_3 anwenden und muß etwas länger (ca. 30 Stdn.) bei 0° bis 5° stehen lassen. — Kugelige, aus feinen gelben Nadeln bestehende Kristallaggregate. Sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit. Ber.: 21.88 V; 30.04 N, Gef.: 21.62 V; 29.84 N. — K. A. Hofmann u. V. Kohlschütter.

c) $VO_5N_3H_{10}$. (Zusammensetzung fraglich.) — Konnte nur annähernd rein erhalten werden, da es sich außerordentlich leicht unter Bräunung zersetzt. Ber.: 25.63 V; 21.11 N; Gef.: 24.26 N; 19.21 N. K. A. Hofmann u. Kohlschütter. Siehe noch Kohlschütter u. K. A. Hofmann (*Ann. Chem.* **307** (1899) 315). — Ueber die Oxydation des Hydroxylamins und Hydrazins durch Vanadinschwefelsäure und ihre Verwendung zur gasometrischen Bestimmung dieser

Verbindungen: K. A. HOFMANN u. F. KÜSPERT (*Ber.* **31**, (1898) I. 64), v. KNORRE u. ARNDT (*Ber.* **33**, (1900) I. 38). —

IV. *Derivate der Salpetersaure.* a) *Vanadylnitrat.* — Beim Auflösen des Stickstoffvanadins, des V_2O_3 oder des Vanadylhydroxyds in HNO_3 erhält man blaue Lsgg., die selbst beim Kochen mit überschüssiger Säure nicht höher oxydiert werden; bei freiwilligem Verdunsten werden sie grünlich und trocknen unter Zersetzung der HNO_3 zu roter Vanadinsäure ein, die noch etwas HNO_3 enthält. BERZELIUS. — Nach GUYARD (*Bull. Soc. Chim.* [2] **25**, (1876) 352) wird das (wasserfreie?) Dioxyd beim Behandeln mit HNO_3 zu V_2O_5, und ein Gemisch von HNO_3 und A. wirkt auf V_2O_5 nicht reduzierend. Aus Lsgg. von Vanadylchlorid oder Vanadylsulfat erhält man zwar durch $AgNO_3$ oder $Ba(NO_3)_2$ Filtrate, die Vanadylnitrat enthalten; dieselben können aber nicht in der Wärme verdampft werden, ohne das alles V als Vanadinsäure abgeschieden wird. GUYARD. S. auch v. HAUER bei Divanadaten (S. 90).

b) *Vanadiumnnitrat.* — Verd. HNO_3 löst wenig V_2O_5; die gelbliche Lsg. hinterläßt beim freiwilligen Verdunsten einen roten Rückstand, aus welchem W. noch etwas Vanadiumnitrat auszieht. BERZELIUS — Ueber die Einwirkung von N_2O, NO und NO_2 auf V_2O_3: SABATIER u. SENDERENS (*Compt. rend.* **114**, (1892) 1431; **115**, (1892) 236; **120**, (1895) 618).

Vanadin und Schwefel.

Uebersicht. I. *Vanadinsulfide*, S. 98. — II. *Vanadinoxysulfide*, S. 99. — III. *Sulfovanadite und Sulfovanadate*, S. 99. — IV. *Vanadinsulfite*, S. 101. — V. *Vanadinsulfate.* A. Vanadosulfate, S. 102. — B. Vanadisulfate, S. 103. — C. Vanadylsulfate, S. 104. D. Vanadiumsulfate, S. 109. —

I. *Vanadinsulfide.* a) V_2S_2. *Vanadosulfid.* — Bildet sich bei 4- bis 8-tägigem Glühen von V_2S_3 (s. unten) in reinem H bei starker Rotglut als schwarze, schwach bronzeglänzende Blättchen oder als braunschwarzes Pulver vom Spez. Gew. 4.2 und 4.4. Absorbiert rasch O und geht beim Erhitzen an der Luft unter Entw. von SO_2 durch die Mittelstufen der blauen und schwarzen Oxyde in geschmolzenes V_2O_5 über. HCl und verd. H_2SO_4 greifen selbst beim Kochen nicht an, kalte konz. H_2SO_4 ebensowenig, dagegen löst es sich in der heißen Säure mit grünlich gelber Farbe. Verd. HNO_3 löst mit blauer Farbe, konz. sehr heftig unter B. von Vanadylsulfat. Gegen Alkalien und $(NH_4)_2S$ verhält es sich ähnlich wie V_2S_3 (s. unten). W. E. KAY (*J. Chem. Soc. London* **37**, (1880) 728; *J. B.* **1880**, 340).

			KAY. (Mittel)
2V	102.4	61.49	58.54
2S	64.12	38.51	40.28
V_2S_2	166.52	100.00	98.82

b) V_2S_3. *Vanadintrisulfid.* — Man erhitzt V_2O_3 in einem Strome von H_2S bis zum vollen Glühen: $V_2O_3 + 3H_2S = V_2S_3 + 3H_2O$. Hierbei entweichen außer W. auch H und S, BERZELIUS, letzterer vielleicht durch gleichzeitige Zersetzung des H_2S (s. Bd. I, 1) gebildet. S. M. JÖRGENSEN. Das Sesquioxyd nimmt nun etwa 32 % an Gewicht zu. BERZELIUS (ber. 32.03 %). Wendet man V_2O_4 statt des V_2O_3 an, so wird dasselbe unter Entweichen von W. und S zuerst zu V_2O_3 reduziert: $V_2O_4 + H_2S = V_2O_3 + H_2O + S$. BERZELIUS. Beim Erhitzen von V_2O_5 in H_2S geht die Reaktion unter Erglühen, B. von W. und viel S [$V_2O_5 + 5H_2S = V_2S_3 + 5H_2O + 2S$] vor sich. ŠAFAŘIK (*Sitz.-Ber. Akad. Wien.* **47**, (1863) 251). — Statt der Vanadinoxyde kann man auch irgend ein Vanadinchlorid im H_2S-Strome glühen. — Als Methode zur Darstellung größerer Mengen von V_2S_3 empfiehlt es sich, V_2O_5 im Schwefelkohlenstoffdampfe zu glühen. W. E. KAY (*J. Chem. Soc. London* **37**, (1880) 728; *J. B.* **1880**, 340). — Schwarz, leicht zusammendrückbar, dabei Glanz annehmend, aber keinen metallischen, BERZELIUS; glänzende schwarze Blättchen von graphitartigem Glanz oder ein grauschwarzes Pulver, je nachdem man es aus dem kristallinischen Chlorid

oder aus V_2O_5 bereitet hat. Spez. Gew. der Blättchen 3.7, des Pulvers 4 (4.7 bei 21°, SAFAŘIK), KAY. — Verbrennt an der Luft erhitzt mit blauer Schwefelflamme unter B. von SO_2 und geht in blaues und schwarzes Vanadinoxyd, schließlich in V_2O_5 über. BERZELIUS, KAY. — Ganz unl. in W., Alkalien, Alkalisulfiden und SS., mit Ausnahme von HNO_3 und Königswasser, welche in Vanadylsulfat verwandeln. BERZELIUS. Wird von HCl und verd. H_2SO_4 auch beim Erwärmen nur schwach angegriffen, schneller löst es sich in konz. H_2SO_4 oder HNO_3 auf. Etwas l. in NaOH und NH_3, leicht in gelbem $(NH_4)_2S$ mit aurinroter, in NH_4SH mit purpurroter Farbe. KAY.

			KAY.		
			1.	2.	3.
2V	102.4	51.57	51.42	49.50	50.95
3S	96.18	48.43	47.77	48.93	47.84
V_2S_3	198.58	100.00	99.19	98.43	98.79

1 dargestellt durch Reduktion von V_2O_5 mit H_2S, 2 aus Vanadinchloriden, 3 aus V_2O_5 und CS_2.

c) V_2S_5. *Vanadiumsulfid.* — Man erhitzt b) mit Schwefel bei Luftabschluß auf 400°. — Schwarzes Pulver. Spez. Gew. 3.0. — Beim Erhitzen in einer indifferenten Atmosphäre verliert es S und geht in V_2S_3 über; beim Erhitzen an der Luft bildet sich SO_2 und ein schwarzes Vanadinoxyd, später V_2O_5. — Gegen SS. verhält es sich ähnlich wie a) und b). — NH_3 greift nur schwer an, NaOH löst mit gelber Farbe leicht auf; in farblosem $(NH_4)_2S$ mit prachtvollroter, in gelbem $(NH_4)_2S$ mit rotbrauner, in KSH mit weinroter Farbe löslich. KAY (*J. Chem. Soc.* **37**, (1880) 728; *J. B.* **1880**, 341).

			KAY. (Mittel)
2V	102.4	38.98	38.00
5S	160.30	61.02	60.33
V_2S_5	262.70	100.00	98.33

II. *Vanadinoxysulfide.* — α) Man versetzt ein Vanadylsalz mit überschüssigem Alkalisulfid, bis das gefällte Vanadinsulfid wieder gelöst worden ist und fällt die purpurrote Lsg. mit H_2SO_4 oder HCl. BERZELIUS. Enthält das Alkalisulfid überschüssigen S, so mischt sich dem Nd. II, β) bei. BERZELIUS. — Nach NORBLAD gelingt es, aus einer reinen sauren und heißen Vanadylsalzlösung durch vorsichtig zugesetztes $(NH_4)_2S$, das weder überschüssigen S noch freies NH_3 enthalten darf, alles V als schwarzbraunes Sulfid abzuscheiden. Der Nd. kann mit siedendem W. gewaschen werden und oxydiert sich nicht, solange er naß ist. NORBLAD. — Der Nd. ist anfangs braun, vereinigt sich dann zu einer schwarzen, zusammengebackenen Masse, welche unzersetzt ausgewaschen und getrocknet werden kann. — Löst sich auch frisch gefällt nicht in H_2SO_4 oder HCl, dagegen in Alkalihydroxyden und -sulfiden bei gelinder Digestion mit Phosphorfarbe, in Alkalikarbonaten erst beim Kochen mit schmutziger oder braungelber Farbe. BERZELIUS.

Der braune Nd. wurde von BERZELIUS für VS_2 gehalten; nach KAY ist er jedoch O-haltig und von wechselnder Zusammensetzung, so daß für ihn eine Formel nicht angegeben werden kann.

β) Man fällt die bierrote Lsg. des V_2O_5 in $(NH_4)_2S$ oder die mit H_2S gesättigte wäßrige Lsg. eines Alkalivanadates durch überschüssige H_2SO_4. Bei zu wenig H_2SO_4 entsteht eine schwer l. Verbindung von Alkalisulfid mit viel überschüssigem Vanadinsulfid. Immer bleibt die Fl. blau. — Läßt sich unzersetzt auswaschen und trocknen. — Die feuchte Verbindung ist im feuchten Zustande heller braun als II, α), beim Trocknen wird sie fast schwarz, aber liefert ein lederbraunes Pulver. — Verliert in einer Retorte erhitzt S und wird zu V_2O_3 oder II, α). — Löst sich in Alkalihydroxyden oder -karbonaten und in Alkalisulfiden mit rotbrauner Farbe. BERZELIUS.

Dieses Sulfid, früher für V_2S_5 gehalten, ist gleichfalls ein Oxysulfid unbekannter Zusammensetzung. KAY.

III. *Sulfovanadite und Sulfovanadate.* — Die Lösungen der Vanadinsulfide und Vanadinoxysulfide in Alkalihydroxyden, -sulfiden und -karbonaten stellen, wie schon BERZELIUS vermutete, Lsgg. von Alkalisulfovanadaten bzw. -oxy-

sulfovanadaten vor. — BERZELIUS unterschied zwischen Sulfovanaditen und Sulfovanadaten. —

Von G. KRÜSS u. K. OHNMAIS (*Ber.* **23**, (1890) 2547; *Ann. Chem.* **263**, (1891) 39; *Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 264) wurde eine Reihe von kristallisierten Sulfovanadaten und Sulfooxyvanadaten dargestellt. Sie entsprechen in ihrer Zusammensetzung den Ortho- und Pyrovanadaten (vgl. S. 88), nur daß der O dieser Salze ganz oder zum Teil durch S ersetzt ist. Das Cuproorthosulfovanadat Cu_3VS_4 findet sich in der Natur als Sulvanit (s. d. Bd. S. 57). Argyllit ist vielleicht ein natürliches Bleisulfovanadat (s. d. B. S. 56).

a) *Sulfovanadite.* — Die löslichen *Sulfovanadite* erhält man nach BERZELIUS entweder durch Sättigen eines Alkalivanadites mit H_2S oder, teils mit einem anderen Alkalisalz gemischt, durch Auflösen des Vanadylhydroxyds in wäßrigen Alkalihydrosulfiden, oder durch Versetzen eines Vanadylsalzes mit Alkalihydrosulfid, wobei sich H_2S entwickelt, oder mit Alkalisulfid. Das Vanadylsalz muß von V_2O_5, die Alkalisulfide müssen von überschüssigem S frei sein, sonst entstehen zugleich Sulfovanadate. — Die unlöslichen Salze dieser Gruppe werden durch Doppelzersetzung erhalten. Die Verbindungen des NH_4, K und Na sind schwarz und lösen sich in W. mit schöner Purpurfarbe, gleich den Alkalipermanganaten, welche Farbe jedoch durch fremde schwere Metallsulfide schmutzig wird. Die Verbb. des Ba, Sr und Ca sind gelb und nur wenig in W. löslich. BERZELIUS. [Sulfovanadite scheinen später nicht mehr dargestellt worden zu sein.]

b) *Sulfovanadate.* — Die Alkalisalze sind löslich. Sie werden nach BERZELIUS dargestellt durch Sättigen von Alkalivanadaten mit H_2S oder durch Vermischen derselben mit NH_4SH, wobei NH_3 frei wird; oder durch Auflösen von V_2O_5 in Alkalihydrosulfiden, wobei W. und Alkalisulfide, oder durch Lösen von II, β in Alkalihydroxyden oder -karbonaten, wobei gleichzeitig Alkalivanadate entstehen, oder in Alkalisulfiden, oder endlich durch Schmelzen vanadinhaltiger Substanzen mit Alkalikarbonat und Schwefel. Das letzte Verfahren liefert weniger reine Verbindungen. Die unlöslichen Sulfovanadate werden durch Doppelzersetzung erhalten. — Diese Verbindungen sind in trockenem Zustande schwarzbraun. Die des K und Na lösen sich leicht in W. mit rotbrauner Farbe, die des Ba, Sr und Ca schwierig, die übrigen nicht. Aus den Lsgg. fällen SS. im Ueberschuß das braune Oxysulfid II, β, doch wird von diesem im Moment der Fllg. durch HCl, fast gar nicht durch H_2SO_4, ein kleiner Teil zersetzt, so daß die Fl. blau gefärbt erscheint. Alkohol gibt mit der wss. Lsg. einen dunkelroten kristallinischen Niederschlag. BERZELIUS.

α) $(NH_4)_3VS_4$. *Ammoniumorthosulfovanadat.* — Man leitet in eine kaltgesättigte Lsg. von NH_4VO_3 in NH_3 (spez. Gew. 0.898) unter Eiskühlung H_2S ein; die Fl. färbt sich unter Ausscheidung eines braunen amorphen Nd. rot. Bei fortgesetztem Einleiten von H_2S löst sich der Nd. allmählich wieder auf und aus der dunkelvioletten Fl. kristallisiert nach wochenlangem Stehen $(NH_4)_3VS_4$ aus. — Schneller und reichlicher erhält man das Salz, wenn man die Lsgg. von KVO_3 oder $Na_4V_2O_7$ mit $(NH_4)HS$ versetzt; es kristallisieren nicht K- oder Na-Sulfosalze aus, sondern das bedeutend unlöslichere $(NH_4)_3VS_4$. — Schöne Kristalle vom Aussehen des $KMnO_4$, mit schwach grünlichem Flächenschimmer und starkem Glanz. Spez. Gew. 1.6202. — Rhombisch; a : b : c = 0.9825 : 1 : 1.1742. KRÜSS u. OHNMAIS.

			KRÜSS u. OHNMAIS.	(Mittel)
$3NH_4$	54.21	23.20	23.5	23.2
V	51.2	21.91	21.9	21.9
4S	128.24	54.89	54.7	54.9
$(NH_4)_3VS_4$	233.65	100.00	100.1	100.0

β) $(NH_4)_4V_2S_6O$. *Ammoniumpyrooxyhexasulfovanadat.* — Bei der Einw. von H_2S auf eine Lsg. von NH_4VO_3 in NH_3 von größerem spez. Gew. als 0.898 entstehen Oxysulfoverbb., zumeist von Pyrovanadaten. — Man sättigt eine Lsg. von NH_4VO_3 in NH_3 vom spez. Gew. 0.9512 mit H_2S und überläßt die erhaltene rote Lsg. bei niederer Temp. einige Monate lang der Kristallisation. — Kristalle von grünlichem Flächenschimmer und etwas dunklerer Farbe als α). Spez. Gew. 1.7155. — Kristallflächen stark gestreift. KRÜSS u. OHNMAIS.

			Krüss u. Ohnmais.
$4NH_4$	72.28	18.87	18.85
2V	102.4	26.73	26.6
6S	192.36	50.22	50.1
O	16.00	4.18	4.5
$(NH_4)_4V_2S_6O$	383.04	100.00	100.05

Die Lsgg. der beiden Ammoniumsulfovanadate geben mit den Lsgg. von Schwermetallen (Zn, Mn, Cu, Ag) Ndd. von Sulfiden oder Vanadinsulfosalzen, mit den Lsgg. von alkalischen Erden oder Mg keine Fällung. Krüss u. Ohnmais.

IV. *Vanadinsulfite.* a) *Vanadylsulfit.* $3VO_2,2SO_2,4^1/_2H_2O$. — 1 Mol. NH_4VO_3 wird mit der äquivalenten Menge $Ba(OH)_2$ gekocht, bis alles NH_3 entwichen ist; sodann wird die Suspension von Baryumvanadat mit SO_2 behandelt. Es bildet sich bei der Reduktion des V_2O_5 gerade soviel H_2SO_4, daß das vorhandene Ba vollständig ausfällt. Nach dem Abfiltrieren des $BaSO_4$ wird die Lsg., die nur VO_2 und SO_2 enthält, unter fortwährendem Einleiten von SO_2 auf dem Wasserbade zur Kristallisation eingedampft. — Dunkelblaues, mikrokristallinisches Pulver von tiefblauen, viereckigen Tafeln. In W. scheinbar unzersetzt l.; bei längerem Aufbewahren in trockenem Zustande zersetzt es sich. — Durch Einw. von SO_2 auf Vanadate unter Zusatz verschiedener Mengen von Alkalisulfiten entstehen zwei Reihen von *Alkalivanadylsulfiten: blaue* vom Typus $R_2O,3VO_2,2SO_2,xH_2O$ und *grüne* vom Typus $R_2O,VO_2,2SO_2,xH_2O$. Koppel u. Behrendt (*Ber.* **34**, (1901) III. 3933; *Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 185).

			Koppel u. Behrendt (Mittel). I.	II.
$2SO_2$	128.12	27.91	28.05	27.56
$3VO_2$	249.60	54.43	54.79	54.48
$4^1/_2H_2O$	81.04	17.66	17.42	17.94
$3VO_2,2SO_2,4^1/_2H_2O$	458.76	100.00	100.26	99.98

b) *Verbindungen des Vanadylsulfites mit Ammoniumsulfit.* α) $(NH_4)_2O,3VO_2,2SO_2,H_2O$. *Blaues Ammoniumtrivanadylsulfit.* — Man vermischt 1 Mol. NH_4VO_3 mit 1 Mol. NH_3, reduziert mit SO_2 und dampft auf dem Wasserbade unter stetig fortgesetztem Einleiten von SO_2 ein. Man kann auch die mit $(NH_4)_2SO_3$ versetzte und mit SO_2 gesättigte Lsg. von NH_4VO_3 über konz. H_2SO_4 verdunsten lassen. — Dunkelblaues, in länglich rechteckigen Tafeln kristallisierendes Pulver, das in kaltem W. scheinbar unzersetzt l. ist. Die kochende wss. Lsg. entläßt große Mengen von SO_2. A. und Ae. lösen nur in geringen Mengen. In Mineralsäuren und Alkalien leicht l. Nach einigen Wochen beginnt die Zersetzung unter langsamer Entw. von SO_2. Nicht umkristallisierbar. Koppel u. Behrendt (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 180).

			Koppel u. Behrendt (Mittel)
$(NH_4)_2O$	52.14	11.64	11.61
$3VO_2$	249.60	55.74	55.65
$2SO_2$	128.12	28.60	28.68
H_2O	18 02	4.02	4.09
$(NH_4)_2O,3VO_2,2SO_2,H_2O$	447.88	100.00	100 03

β) $(NH_4)_2O,VO_2,2SO_2,2H_2O[(NH_4)_2SO_3,VOSO_3,2H_2O]$. *Grünes Ammoniumvanadylsulfit.* — NH_4VO_3 wird mit SO_2 reduziert und soviel $(NH_4)_2SO_3$ zugesetzt, daß der zuerst gebildete Nd. sich eben wieder löst; dann wird die tiefgrüne Lsg. auf dem Wasserbade oder über konz. H_2SO_4 zur Kristallisation eingedampft. Ein zu großer Ueberschuß von $(NH_4)_2SO_3$ ist zu vermeiden, damit das gebildete Salz nicht dadurch verunreinigt wird. — Das Salz stellt ein in mikroskopischen, rechteckigen Tafeln kristallisierendes Pulver dar. In W. unter Zersetzung l., nicht umkristallisierbar; in trockenem Zustande luftbeständig. Koppel u. Behrendt.

			Koppel u. Behrendt (Mittel)
$(NH_4)_2O$	52.14	17.41	17.37
VO_2	83.20	27.68	27.60
$2SO_3$	128.12	42.78	42.37
$2H_2O$	36.02	12.13	12.98
$(NH_4)_2O,2SO_3,VO_2,2H_2O$	299.49	100.00	100.32

V. *Vanadinsulfate.* — *Uebersicht:* A. *Vanadoverbindungen.* a) Vanadosulfat, S. 102. — b) Ammoniumvanadosulfat, S. 102. — B. *Vanadiverbindungen.* a) Vanadisulfat, S. 103. — b) Ammoniumvanadisulfat, S. 103. — C. *Vanadylverbindungen.* 1. *Neutrale Verbindungen.* a) Wasserfreies, α) Lösliches, S. 104. — β) Unlösliches, S. 104. — b) Hydrate, α bis ζ), S. 105 bis S. 106. — 2. *Saure Verbindungen.* a) Wasserfreies, S. 107. — b) Hydrate, α) bis ε), S. 107 bis S. 108. — 3. *Mischsalze des Vanadylsulfates.* a) und b), S. 108 u. 109. — D. *Vanadiumsulfate.* 1. Wasserfreie, a) und b), S. 109 bis S. 110. — 2. Hydrat, S. 110. — 3. Fragliche Verbindungen, S. 110. — 4. Ammoniumvanadiumsulfat, S. 110.

A. *Vanadoverbindungen.* a) $VSO_4,7H_2O$. *Vanadosulfat.* — 3 g V_2O_5 werden mit 2.7 ccm H_2SO_4 (spez. Gew. 1.18) und mit soviel W. zusammengerührt, daß ein dicker Teig entsteht; nachdem dieser auf dem Wasserbade einige Minuten lang digeriert wurde, fügt man unter Umrühren nach und nach eine gesättigte Lsg. von SO_2 hinzu, bis die Fl. blau geworden ist, verjagt den Ueberschuß an SO_2, konzentriert die Lsg. und reduziert sie elektrolytisch in einer Atmosphäre von CO_2 bis die Farbe der Lsg. durch Grün und Blau in Violett übergegangen ist (Ueber den Apparat: Siehe Original). Die Lsg. wird dann im Vakuum konzentriert, die anschießenden Kristalle werden, noch ehe die Mutterlauge sirupös wird, entfernt und zwischen gehärtetem Filtrierpapier getrocknet. Alle Operationen müssen bei völligem Ausschluß von O bzw. Luft in einer Atmosphäre von CO_2 vorgenommen werden. — Kristalle anfangs rotviolett, nach dem Trocknen blauviolett (infolge von Oxydation?); durchsichtig; Flächen rauh, Kanten nicht scharf. Monoklin und isomorph mit $FeSO_4,7H_2O$. — An der Luft bedecken sie sich nach einigen Stunden mit einer grünen Schicht, oxydieren sich zu Vanadisalz und zerfließen endlich zu einer grünen, sirupösen Fl. Ihr Pulver wird gleich grün und bildet eine zerfließliche, klebrige Masse. — In W. sehr leicht l.; die im Vakuum und mit ganz luftfreiem W. hergestellte Lsg. ist rein violett, wird aber bei Gegenw. der kleinsten Spuren O blauviolett. A. Piccini bzw. Piccini u. Marino (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 204; **32**, (1902) 55).

Vanadosulfat kann mit anderen Vitriolen in isomorphen Mischungen kristallisiert werden; es bildet ferner mit Alkalisulfaten Doppelsalze vom Typus $R^{I}_2SO_4,R^{II}SO_4,6H_2O$.

			Piccini u. Marino.	
V	51.2	18.72	18.21	18.76
SO_4	96.06	35.13	35.0	—
$7H_2O$	126.14	46.15	—	46.39
$VSO_4,7H_2O$	273.40	100.00		

b) $(NH_4)_2SO_4,VSO_4,6H_2O$. *Ammoniumvanadosulfat.* — 7 g NH_4VO_3 werden mit 37 ccm H_2SO_4 (spez. Gew. 1.18) und der zur Lsg. eben hinreichenden Menge W. versetzt und elektrolytisch reduziert. Wenn die Lsg. rotviolett geworden ist, fügt man unter Umrühren 4 g $(NH_4)_2SO_4$ hinzu und elektrolysiert noch 15 Minuten. Hierauf wird die Fl. wie bei a) konzentriert, die abgeschiedenen Kristalle werden wie dort herausgenommen und getrocknet. — Rotviolette Kristalle, schlecht ausgebildet, monoklin und anscheinend den Doppelsulfaten der sog. Magnesiumreihe isomorph. — An der Luft weniger veränderlich als die von a), in W. weniger löslich. Piccini u. Marino (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 60).

			Piccini u. Marino	
V	51.2	13.21	13.11	13.18
$2NH_4$	36.16	9.33	9.37	
$2SO_4$	192.12	49.57	49.03	
$6H_2O$	108.12	27.89	27.99	
$(NH_4)_2SO_4,VSO_4,6H_2O$	387.60	100.00		

B. *Vanadiverbindungen.* a) $V_2O_3,4SO_3,9H_2O$. *Vanadisulfat.* — Man bereitet aus V_2O_5 und SO_2 eine reine Lsg. von Vanadylsulfat und reduziert sie elektrolytisch. Die tiefblaue Lsg. wird in eine, die negative Elektrode bildende Platinschale gegossen, während die neben verd. H_2SO_4 die Anode aus Pt enthaltende Thonzelle gerade die Oberfläche der Fl. berührt. Die Reduktion ist beendet, wenn die Fl. intensiv grün geworden ist und auch bei starkem Verdünnen mit W. rein grün erscheint. Die konz. grüne Lsg. wird hierauf mit der zwölffachen Menge konz. H_2SO_4 versetzt und 24 Stdn. stehen gelassen, wobei sich B a) abscheidet. Es wird abgesaugt, mit absol. A. gewaschen und in einem mit Leuchtgas gefüllten Exsikkator getrocknet. — Hellgrünes, sandiges Kristallpulver, in W. mit prächtig grüner Farbe l.; aus der Lsg. fällen Alkalien schmutziggrünes, gallertartiges Vanadihydroxyd (s. ds. Bd. S. 75). J. T. Brierley (*J. Chem. Soc. London* **49**, (1886) 822; *J. B.* **1886**, 455).

Vanadisulfat bildet mit den Sulfaten der Alkalimetalle *Vanadialaune* von der Zusammensetzung $R^IV(SO_4)_2,12H_2O$. Man erhält dieselben, wenn man die schwefelsauren Lsgg. von V_2O_5 oder V_2O_4 bei Gegenw. der Sulfate einwertiger Metalle elektrolytisch reduziert, bis sie rein grün geworden sind und dann zur Kristallisation bringt. Piccini (*Z. anorg. Chem.* **11**, (1896) 106). — Ueber Darst. und Eigenschaften s. noch: Piccini (*Z. anorg. Chem.* **13**, (1897) 441); James u. Locke (*Am. Chem. J.* **26**, (1901) 166, 332; **27**, (1902) 455; *C.-Bl.* **1901**, II. 755, 1109; **1902**, II. 321), A. Bultmann (*Z. f. Elektrochem.* **10**, (1904) 141; *C.-Bl.* **1904**, I. 784).

Durch Auflösen des grünen Hydroxydes in der grünen Lsg. von a) erhält man eine tiefschokoladefarbene Fl., die *basische Vanadisulfate* enthält. Beim Eindampfen hinterläßt die Lsg. eine grünliche, amorphe Masse, die sich in W. wieder mit brauner Farbe löst. Brierley.

		Brierley	
V_2O_3	23.78	23.93	23.81
$4SO_3$	50.60	50.89	50.82
$9H_2O$	25.62	25.18	25.37
	100.00	100.00	100.00

b) $V(NH_4)(SO_4)_2,12H_2O$. *Vanadiammoniumalaun.* — Man rührt 5 bis 10 g NH_4VO_3 mit H_2SO_4 ($3H_2SO_4 : 2NH_4VO_3$) an, reduziert, löst mit 100 bis 200 ccm einer gesättigten Lsg. von SO_2, verjagt den Ueberschuß an SO_2 durch Erhitzen auf dem Wasserbade, verdünnt dann auf das ursprüngliche Volumen, filtriert und reduziert durch Elektrolyse, bis die blaue Fl. rein grün geworden ist. Dann filtriert man wieder und bringt im Vakuum (oder im Winter an freier Luft) zur Kristallisation. Piccini (*Z. anorg. Chem.* **11**, (1896) 107). — Kristalle von violetter Farbe (Weinfarbe), die weniger intensiv ist, als bei dem entsprechenden Chromalaun; durchsichtig, mit glasig harzartigem Reflex auf den Spaltungsflächen. — Regulär, pentagonal-hemiedrisch (diakisdodekaedrisch). Beobachtete Formen {111}, {100}, π{210}. Bartalini. — Aeußerst leicht l. in W.; kann deshalb nur aus ganz konz. Lsgg. kristallisieren. Die konz. Lsgg. sind chromgrün; beim allmählichen Verdünnen mit W. werden sie zuerst grünlich-braungelb, dann braungelb und endlich hellgelb, auf Zusatz von H_2SO_4 oder HCl grün. — Bei Luftzutritt werden die Kristalle (unter Verwitterung) allmählich trübe; über H_2SO_4 verlieren sie bei 25 bis 30° ungefähr $^8/_9$ von ihrem

Kristallwasser; bei 230° werden sie wasserfrei, oberhalb 300° tiefgehend zersetzt. PICCINI.

			PICCINI (Mittel).
V	51.2	10.72	10.83
NH_4	18.07	3.78	3.68
$2SO_4$	192.12	40.23	40.39
$12H_2O$	216.18	45.27	45.26
$VNH_4(SO_4)_2,12H_2O$	477.57	100.00	

Der Versuch, den Alaun des V mit Hydroxylamin darzustellen, mißlang, weil V_2O_3 durch NH_2OH oxydiert wird nach: $V_2O_3 + NH_3O = V_2O_4 + NH_3$. PICCINI.

C. *Vanadylsulfate.* — Aus allen Lsgg., in denen das Verhältnis $VO_2 : H_2SO_4$ größer als 1 : 1.5 ist, bilden sich bis etwa gegen 200° *saure* Sulfate; ist das Verhältnis kleiner, so entstehen *neutrale* Salze. Die ersteren können durch W. und A. bei niederen Temperaturen oder durch Erhitzen auf ca. 260° in die letzteren übergeführt werden. Oberhalb 260° ist saures Vanadylsulfat auch in Gegenwart von H_2SO_4 nicht mehr beständig. Beim Siedep. der konz. H_2SO_4 findet in schwefels. Lsgg. eine Oxydation des vierwertigen zum fünfwertigen V statt. KOPPEL u. BEHRENDT (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 170).

C 1. *Neutrale Vanadylsulfate.* a) *Wasserfreie Verbindung.* $V_2O_4,2SO_3(VO_2,SO_3$ oder $VOSO_4)$. α) *Lösliches.* — 1. Man sättigt verdünnte H_2SO_4 völlig mit Vanadylhydroxyd und verdunstet bei gelinder Wärme oder im Vakuum zur Trocknis. Bei freiwilligem Verdunsten wird die Lsg. grün, scheidet bei einer gewissen Konzentration grünes Oxyd ab und erscheint jetzt rein blau und neutral. BERZELIUS. — 2. Man erhitzt β) mit wenig W. einige Stunden auf 130° im zugeschmolzenen Rohr und verdunstet den blauen, in W. und A. l. Sirup neben konz. H_2SO_4. GERLAND (*Ber.* **9**, (1876) 872). — 3. Man dampft die wss. Lsg. von C 1 b, δ zur Trocknis ein. Verdunstet man langsam neben konz. H_2SO_4, so tritt Zersetzung und Abscheidung eines unl. Oxyds ein. CROW (*J. Chem. Soc. London* [2] **30**, (1876) 457). — 4. Man behandelt V_2O_5 mit einem Gemisch von H_2SO_4, W. und A., oder verdampft die konz. Lsg. der Vanadinschwefelsäure mit A. zur Trocknis. GUYARD (*Bull. Soc. Chim.* [2] **25**, (1876) 352). — In allen Fällen erhält man eine blaue, durchscheinende gummiartige Masse, vollständig in W. löslich. — (1) wird, längere Zeit auf 100° erhitzt, braun, löst sich aber nachher noch mit blauer Farbe in Wasser. BERZELIUS. (4) hinterläßt, bei Luftabschluß erhitzt, V_2O_4, GUYARD, (3) an der Luft bei dunkler Rotglut V_2O_5. Mit $HKSO_4$ geschmolzen löst (2) sich unzersetzt und bildet erst bei heller Rotglut nach längerer Zeit V_2O_5. Seine wss. Lsg. verhält sich gegen NH_4VO_3, Na_2HPO_4 und K_2CrO_4 wie C 2 b, ε. GERLAND.

β) *Unlösliches.* — Die im folgenden beschriebenen neutralen und sauren Vanadylsulfathydrate oder die Lsgg., aus welchen sie dargestellt wurden, scheiden, wenn sie mit konz. H_2SO_4 einige Zeit gekocht werden, GERLAND, wenn sie mit konz. H_2SO_4 bzw. für sich allein auf 260° erhitzt werden, ein schmutziggrünblaues, sandiges, GERLAND, graugrünes schweres Pulver ab. In siedender H_2SO_4 werden die Vanadylsulfate oxydiert nach: $V_2O_4 + SO_3 \rightleftharpoons V_2O_5 + SO_2$. KOPPEL u. BEHRENDT (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 169). — Mikroskopische Kristalle, in kaltem und kochendem W. unlöslich, ebenso in HCl und H_2SO_4; selbst beim Erhitzen mit W. unter Druck gehen nur Spuren in Lsg. HNO_3 wirkt oxydierend. Durch 12-stündiges Erhitzen auf ca. 400° wird die Verbindung ohne Aenderung ihrer Zusammensetzung rein grünblau; in diesem Zustand wird sie von W. bei 36-stündigem Erhitzen auf 130° im Einschmelzrohr vollständig gelöst. Die Lsg. ist klar, tiefblau und je nach der Menge des angewendeten W. sirupartig bis dünnflüssig. Verdünnte Alkalien zersetzen schnell unter Abscheidung von braunem in SS. löslichem Hydroxyd. GERLAND (*Ber.* **9**, (1876) 869; **10**, (1877) 2109).

			Gerland.			Koppel u. Behrendt.
			I	II	III	(Mittel)
$2VO_2$	166.4	50.96	50.80	50.18	51.22	50.63
$2SO_3$	160.1	49.04	49.52			49.16
$V_2O_4,2SO_3$	326.5	100.00	100.32			99.79

I, II, III waren von verschiedenen Darstellungen, I war neben konz. H_2SO_4, II und III bei 100° getrocknet. Gerland.

C 1 b) *Hydrate.* — Die Frage, ob die im folgenden aufgeführten Hydrate des neutralen Vanadylsulfats chemische Individuen oder zum Teil auch nur partielle Entwässerungsprodukte d. h. Gemische, seien, wurde nicht durch eine Gleichgewichtsuntersuchung entschieden; doch sind die Verbindungen β) bis ζ) zum Teil durch ihre Kristallform, zum Teil dadurch als Individuen charakterisiert, daß sie von verschiedenen Chemikern nach ganz abweichenden Methoden erhalten wurden. Koppel u. Behrendt.

α) $2VOSO_4,3H_2O$. — Wird nach Gerland (*Ber.* **10**, (1877) 2110) erhalten, wenn man das Hydrat $VOSO_4,5H_2O$ (s. unten) bei 100° trocknet; Koppel u. Behrendt erhielten dagegen auf diesem Wege das Hydrat γ).

β) $VOSO_4,2H_2O$. — Man löst V_2O_5 oder durch Glühen des NH_4VO_3 erhaltenes V_2O_4 in einem erwärmten Gemisch von gleichviel H_2SO_4 und W. und fügt hierzu entweder so lange Oxalsäure, als sich CO_2 entwickelt, oder verdünnt die Lsg. mit W., leitet so lange H_2S hindurch, bis alles V_2O_5 zu Tetroxyd reduziert ist, und dampft das Filtrat ab. — Man gießt von der gebildeten hellblauen Kristallrinde, welche wahrscheinlich ein saures Salz (vgl. unten C 2 b, γ) ist, da ihr A. Säure entzieht, die saure Mutterlauge, die noch etwas Salz gelöst enthält, ab, wäscht die Rinde einigemale mit A., und stellt sie, mit (absol. Crow) A. übergossen, einige Zeit hin. Hierbei zerfällt die Rinde unter Aufquellen zu himmelblauem lockerem Pulver aus feinen Kristallschuppen (unter dem Mikroskop, gut ausgebildete rhombische Tafeln, Koppel u. Behrendt) bestehend, welches man auf dem Filter mit abs. A. wäscht (er färbt sich durch Auflösung einer Spur Salz blau), dann im trockenen Vakuum trocknet. Das Pulver zerfließt an warmer feuchter Luft zu einem Sirup; überläßt man diesen in der Kälte in trockener Luft sich selbst, so liefert er allmählich gerade rhombische Säulen, an den scharfen Ecken abgestumpft, von der Farbe des $CuSO_4,5H_2O$. Sehr wenig überschüssige H_2SO_4 begünstigt die Kristallisation. Die Kristalle haben dieselbe Zusammensetzung wie das durch A. erhaltene Pulver. — Das in einer Retorte geglühte Salz liefert H_2O, dann SO_2, dann SO_3 und hinterläßt reines, geschmolzenes V_2O_5. — Mit W. von 10° geschüttelt, bleibt es darin schweben und löst sich nur langsam auf, so daß erst nach zwölf Stdn. der größere Teil gelöst ist; es löst sich rasch in W. von 60° und noch rascher in kochendem; an warmer feuchter Luft zerfließt es schneller, als es sich in W. von 10° löst. Die Lsg. ist blau. Abs. A. löst das Salz nur unbedeutend, A. vom spez. Gew. 0.833 reichlich. Berzelius. — Koppel u. Behrendt (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 168) konnten das Salz nur auf obigem von Berzelius angegebenem Wege erhalten, nicht aber durch Eindampfen der Sulfatlsg. bei verschiedenen Temperaturen oder durch direktes Entwässern der wasserreicheren Hydrate (s. unten).

			Berzelius.	Crow.	Koppel u. Behrendt. (Mittel)
VO_2	83.20	41.76	41.33	41.48	42.17
SO_3	80.05	40.17	40.45	40.06	40.20
$2H_2O$	36.00	18.07		18.22	17.50
$VOSO_4,2H_2O$	199.25	100.00		99.76	99.87

γ) $2VOSO_4,5H_2O$. — Wird durch Trocknen eines wasserreicheren Hydrates bei 100° oder durch Eindampfen einer Sulfatlsg. auf dem Wasserbade in

hellblauen mikroskopischen Tafeln erhalten. — Gefunden: 39.77 bis 40.22 %, VO_2; ber. für $2VOSO_4,5H_2O$: 39.94 % VO_2. KOPPEL u. BEHRENDT.

δ) $2VOSO_4,7H_2O$. — Behandelt man das Salz $V_2O_4,3SO_3,6H_2O$ (s. unten) oder den beim Verdampfen einer Lsg. von Vanadylhydroxyd in H_2SO_4 zurückbleibenden Rückstand mit absol. A., so schwillt die Masse bedeutend auf; nach dem Abgießen des A. und wiederholtem Behandeln mit abs. A., bis alle S. entfernt ist, wird das zerfließliche hellblaue Pulver zwischen Papier gepreßt. Die wäßrige Lsg. des Salzes liefert beim Abdampfen keine Kristalle, sondern C 1 a, α; vgl. S. 104. CROW. — GERLAND (*Ber.* 10, (1877) 2109) erhielt das Salz, als er die Lsg. von C 1 a, β (durch 36 stündiges Erhitzen mit W. auf 130° bereitet) über konz. H_2SO_4 eintrocknen ließ und den harten glasigen Rückstand mit verd. A. befeuchtete; im Verlaufe einiger Wochen verwandelte sich derselbe dann an trockener Luft in ein Konglomerat strahliger, blauer Kristalle. — KOPPEL u. BEHRENDT konnten diese Angabe GERLAND's nicht bestätigen; sie erhielten dagegen das gesuchte Hydrat als ultramarinblaues mikrokristallinisches Pulver, als sie eine möglichst neutrale Vanadylsulfatlsg. bei ca. 80° eindampften. — Das Salz läßt sich bei 80° aus W. umkristallisieren. Trocknet man es bei 90° oder dampft man eine Vanadylsulfatlsg. bei dieser Temp. ein, so erhält man einen dunkelblauen kristallinischen Körper von der Zusammensetzung $VOSO_4,3H_2O$. KOPPEL u. BEHRENDT.

			CROW. (Mittel)	GERLAND.	KOPPEL u. BEHRENDT. (Mittel)
$2VO_2$	166.4	36.76	36.72	36.81	36.90
$2SO_3$	160.12	35.37	35.44	35 35	35.60
$7H_2O$	126.10	27.87	28.06	27.84	27.60
$2VOSO_4,7H_2O$	452.62	100.00	100.22	100.00	100.10

ε) $2VOSO_4,10H_2O$ ($VOSO_4,5H_2O$). — Bildete sich 1. in zollangen verwachsenen, tiefblauen Kristallen in einer größeren Menge von Lsg. des amorphen Sulfates $VOSO_4$ (s. oben C 1 a, α, S. 104), welche monatelang lose bedeckt im Laboratorium gestanden hatte, und 2. aus dem amorphen Sulfate durch Befeuchten desselben mit W. nach mehrwöchentlichem Verweilen im Laboratorium. GERLAND (*Ber.* **10**, (1877) 2110). — Nach KOPPEL u. BEHRENDT (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 166) erhält man das neutrale Pentahydrat, wenn man ein wasserhaltiges saures Sulfat (etwa C 2, b, δ, S. 108) an der Luft stehen läßt; es zerfließt dann bald teilweise zu einer dunkelblauen Lsg. und aus dieser scheiden sich dunkelblaue mehrere Millimeter lange, länglich-rechteckige, gut ausgebildete Kriställchen ab, die nach dem Abgießen der Mutterlauge durch Schlämmen mit A. gewaschen und mit Ae. getrocknet werden können. — In W. leicht, in A. schwerer l.; verwittert beim Liegen an der Luft. Verliert beim Erhitzen auf 100° 5 bzw. $2\frac{1}{2}$ Mol. H_2O und geht in γ) über; 2 bzw. 1 weiteres Mol. H_2O entweicht bei 125°; die letzten 3 bzw. $1\frac{1}{2}$ Mol. H_2O werden selbst bei 130° noch nicht ausgetrieben. Bei 150° entsteht $VOSO_4,H_2O$ als schmutziggrünes, in W. schwer l. Pulver. GERLAND. KOPPEL u. BEHRENDT.

			GERLAND.	KOPPEL u. BEHRENDT. (Mittel)
VO_2	83.20	32.84	32.79	32.75
SO_3	80.05	31.60	31.49	31.73
$5H_2O$	90.10	35.56	35.72	35.48
$VOSO_4,5H_2O$	253.35	100 00	100 00	99.96

ζ) $2VOSO_4,13H_2O$ ($VOSO_4,6\frac{1}{2}H_2O$). — Nach GERLAND (*Ber.* **10**, (1877) 2110) nehmen die Kristalle von δ) an feucher Luft W. auf unter bedeutendem Anschwellen und unter B. von ζ). — Nach KOPPEL u. BEHRENDT (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 165) erhält man das Salz sicherer und bequemer, wenn man 1 Mol. V_2O_5 mit weniger als 3 Mol. H_2SO_4 versetzt,

die verd. Lsg. durch SO_2 reduziert und über konz. H_2SO_4 eindampft. Aus der sehr dunklen konz. Lsg. scheiden sich drusenartig vereinigte, prismatische Kristalle von dunkelblauer Farbe ab, die an trockener Luft verwittern.

			GERLAND.	KOPPEL u. BEHRENDT. (Mittel)
VO_2	83.20	29.66	29.72	29.95
SO_3	80.05	28.53		28.44
$6.5H_2O$	117.30	41.81		41.73
$VOSO_4,6^1/_2H_2O$	280.55	100.00		100.12

C. 2. *Saures Vanadylsulfat.* a) *Wasserfreies.* $2VO_2,3SO_3$. — Entsteht 1. wenn man eines der folgenden Hydrate bei 200° bis zur Gewichtskonstanz trocknet; 2. beim Erhitzen einer Lsg. von 5 g des Hydrates C 2 a, δ mit 20 ccm konz. H_2SO_4 auf etwa 190°. — Grünes, sandiges, in W. schwer l. Pulver; es kristallisiert in mikroskopischen quadratischen Tafeln. KOPPEL u. BEHRENDT.

			KOPPEL u. BEHRENDT. a.		b.
$2VO_2$	166.4	40.93	41.08	40.84	40.56
$3SO_3$	240.1	59.07	59.33		
$2VO_2,3SO_3$	406.5	100.00	100.41		

a nach 1), b nach 2) erhalten.

C 2, b) *Hydrate.* — Die folgenden Verbindungen können als Hydrate der wasserfreien Verbindung C 2, a aufgefaßt werden. Es wären dann α), β), γ), δ) ε) = $2VO_2,3SO_3$ mit $1^1/_2$, 3, 4, 6 und 15 Mol. H_2O. Die hier benutzten Formeln sind die von KOPPEL u. BEHRENDT angewendeten.

α) $2VOSO_4,H_2SO_4,{}^1/_2H_2O$. — Entsteht, wenn man die schwefelsaure Vanadylsulfatlsg. bei etwa 175° eindampft oder C 2 b, δ) bei dieser Temp. trocknet. — Sandiges, grünblaues Pulver von mikroskopischen viereckigen Tafeln. In W. sehr langsam löslich. KOPPEL u. BEHRENDT. (VO_2 gefunden: 38.23 bis 38.34 %; ber. 38.37 %).

β) $2VOSO_4,H_2SO_4,2H_2O$. — Entsteht nach GERLAND (*Ber.* **10**, (1877) 2111) und KOPPEL u. BEHRENDT (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 162) beim Eindampfen einer stark schwefelsauren Vanadylsulfatlsg. bei 140 bis 160°, ferner wenn man C 2 b, δ längere Zeit auf 150° erhitzt. — Silberglänzende, blaßblaue Schüppchen (quadratische Tafeln). Langsam in kaltem, rasch in kochendem W. l.; zerfließen an der Luft erst nach einigen Tagen.

			GERLAND.	KOPPEL u. BEHRENDT.		
$2VO_2$	166.40	36.13	36.23	35.93	35.87	36.12
$3SO_3$	240.18	52.14	51.83			
$3H_2O$	54.04	11.73	12.72			
$2VOSO_4,H_2SO_4,2H_2O$	460.62	100.00	100.78			

γ) $2VOSO_4,H_2SO_4,3H_2O$. — 1. Die nach C. 1 b, β erhaltene hellblaue Kristallrinde wird von der sauren Mutterlauge möglichst getrennt, unter Vermeidung von Erwärmung mit W. gemischt, mit kaltem W. oder besser mit verd. A. gewaschen, gepreßt und neben konz. H_2SO_4 getrocknet. — Oder besser — 2: Eine in viel überschüssiger H_2SO_4 längere Zeit auf ca. 120° erhitzte Vanadylsulfatlsg. setzt eine reichliche Menge zu Krusten vereinigter, kleiner, blauer, durchsichtiger Kristalle ab. — 3. Eine warme konz. Vanadylsulfatlsg. wird mit konz. H_2SO_4 versetzt und stehen gelassen. — Die nach Methode 2) und 3) erhaltenen Kristallkrusten werden zerdrückt und zwischen Thon über konz. H_2SO_4 getrocknet. GERLAND. Sie können mit A. und Ae. gewaschen werden. KOPPEL u. BEHRENDT. — Hell blaue, sehr feine Nadeln. — Zerfließt an der Luft zu blauem Honig, GERLAND, und setzt allmählich schöne blaue Kristallsterne ab. CROW. Verliert bei 100° etwa $^1/_4$ des W., doch ist das Gew. nach 24-stündigem Erhitzen

auf 100° im Luftbade noch nicht konstant. — Löst sich sehr langsam in kaltem W., noch schwieriger in verd. A., leicht in heißem Wasser. GERLAND. (Siehe ferner C. 1 a, β und C 2 b, ε, S. 108.) KOPPEL u. BEHRENDT.

			GERLAND.	KOPPEL u. BEHRENDT. (Mittel) I.	II.
$2VO_2$	166.4	34.77	35.21	34.82	34.59
$3SO_3$	240.1	50.17	51.48	50.20	
$4H_2O$	72.1	15.06	13.31	14.98	
$2VOSO_4,H_2SO_4,3H_2O$	478.6	100.00	100.00	100.00	

Präparat I nach (2), Präparat II nach (3) dargestellt.

δ) $2VOSO_4,H_2SO_4,5H_2O$. — Man löst VO_2 (oder V_2O_5) in H_2SO_4, reduziert mit SO_2, verdunstet die blaue Lsg. auf dem Wasserbade, trocknet die sich abscheidenden hellblauen Kristalle auf porösem Thon, wäscht sie dann mit Ae. und preßt zwischen Papier. CROW. Vgl. KOPPEL u. BEHRENDT (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 161). — Mikroskopische, hellblaue Tafeln von quadratischem Umriß. KOPPEL u. BEHRENDT. Zerfließt an der Luft zum blauen Sirup. Löst sich nicht in Ae., kaum in abs. A., langsam in kaltem, leicht in heißem Wasser. CROW. In W. unter Spaltung leicht löslich; bei 100° läßt es sich aus H_2SO_4 umkristallisieren. KOPPEL u. BEHRENDT.

			CROW. (Mittel)	KOPPEL u. BEHRENDT. (Mittel)
$2VO_2$	166.40	32.29	32.29	32.39
$3SO_3$	240.18	46.69	46.73	46.63
$6H_2O$	108.10	21.02	20.97	
$2VOSO_4,H_2SO_4,5H_2O$	514.68	100.00	99.99	

ε) $2VOSO_4,H_2SO_4,14H_2O$. — Man behandelt die zum Sirup abgedampfte Lsg. von C 2 b, γ oder die zum Sirup eingeengte ursprüngliche Lsg. mit starkem A., welcher überschüssige H_2SO_4 und wenig der Vanadinverbindung löst, und knetet den Rkstd. wiederholt mit frischem A. durch. — Durchsichtige, blaue Masse von Wachskonsistenz, die durch längeres Stehen neben H_2SO_4 nicht verändert wird. — Verliert bei 100° etwa 8 Mol. H_2O (gef. 22.13; ber. 21.28), bei 125° etwa 10 Mol. (gef. 25.36; ber. 26.6), bleibt aber auch dann in kaltem W. und verd. A. rasch löslich. Die Lsg. verhält sich in folgenden Beziehungen ganz wie die von C 2 b, γ: Sie gibt weder beim Verdunsten neben H_2SO_4, noch durch Ueberschichten mit A. Kristalle. NH_4VO_3 färbt in der Kälte nur dunkelgrün, beim Kochen entsteht ein schwarzer Nd., der sich als harte spiegelnde Kruste fest an die Gefäßwand legt, während die Fl. heller wird. Na_2HPO_4 erzeugt einen voluminösen graublauen Nd., im Ueberschuß des Fällungsmittels und in Essigs. leicht l. K_2CrO_4 fällt gelbbraun. Sowohl C 2 b, ε) als γ) geben, in kochende H_2SO_4 oder schmelzendes Pb getaucht, langsam W. und wenig H_2SO_4 ab, bleiben aber auch nach mehrstündigem Verweilen bei 330° noch völlig in W. löslich. Werden sie mit konz. H_2SO_4 übergossen und einige Zeit gekocht, so scheiden sie C 1 b, β ab. GERLAND (*Ber.* **9**, (1876) 869).

			GERLAND.
$2VO_2$	166.40	24.59	24.78
$3SO_3$	240.18	35.49	34.88
$15H_2O$	270.23	39.92	
$2VOSO_4,H_2SO_4,14H_2O$	676.81	100.00	

Dieses Hydrat wurde weder von CROW noch von KOPPEL u. BEHRENDT erhalten. Auch GERLAND erwähnt es später (*Ber.* **10**, (1877) 2113) nicht in seiner Zusammenstellung der sauren Vanadylsulfate.

C 3. *Mischsalze des Vanadylsulfates.* — Das Vanadylsulfat bildet mit den Sulfaten der Alkalimetalle zwei Reihen von Doppelsalzen (oder komplexen Salzen), die eine vom Typus $R_2SO_4,2VOSO_4,xH_2O$, die andere vom Typus $R_2SO_4,VOSO_4,xH_2O$. —

a) $(NH_4)_2SO_4,2VOSO_4,H_2O$ (*Ammoniumdivanadylsulfat*). — NH_4VO_3 wird in überschüssiger verd. H_2SO_4 gelöst und die Lsg. mit SO_2 reduziert; hierauf werden 2 bis 3 Mol. $(NH_4)_2SO_4$ hinzugefügt und die Mischung soweit wie möglich auf dem Wasserbade und sodann bei höherer Temp. vorsichtig eingedampft, bis reichliche Kristallabscheidung eintritt. Die Masse wird dann zur Entfernung der H_2SO_4 in viel kaltes W. gegossen, abgesaugt und

mit W., A. und Ae. gewaschen und über konz. H_2SO_4 getrocknet. — Hellblaue mikroskopische, gut ausgebildete Tafeln von quadratischem Umriß. An trockener Luft beständig, an feuchter Luft zerfließlich. In W. langsam aber reichlich löslich. Nicht aus W., dagegen aus verd. H_2SO_4 oberhalb 100° umkristallisierbar. Wenn man auf die konz. neutrale Lsg. Alkohol einwirken läßt, so erhält man das Salz b). — Trocknet man den Körper bei 175° bis zur Gewichtskonstanz, so wird alles W. ausgetrieben und es hinterbleibt $(NH_4)_2SO_4,2VOSO_4$. Koppel u. Behrendt (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 172).

			Koppel u. Behrendt.
$(NH_4)_2O$	52.14	10.94	10.44 „ 11.13
$2VO_2$	166.42	34.91	34.59 bis 35.15
$3SO_3$	240.18	50.37	50.23 „ 50.80
H_2O	18.02	3.78	3.49 „ 4.22
$(NH_4)_2SO_4,VOSO_4,H_2O$	476.76	100.00	

b) $(NH_4)_2SO_4,VOSO_4,3^1/_2H_2O$ (*Ammoniumvanadylsulfat*). — 1. Zur Darst. wird eine Lsg. von 11.7 g NH_4VO_3 und 10 ccm konz. H_2SO_4 in 100 ccm W. mit SO_2 reduziert und dann mit A. versetzt: es fällt ein tiefblaues, schweres Oel aus, während sich in der oberen Schicht gleichzeitig ein leichter, hellblauer flockiger Nd. bildet, der sich mit der oberen Fl. leicht von dem Oel abgießen läßt und durch mehrfaches Behandeln des letzteren mit A. vollständig entfernt werden kann. Wenn man das Oel ca. acht Tage lang mit täglich erneut mit A. schüttelt, so geht es allmählich in ein dunkelblaues Kristallpulver über, das mit Ae. leicht getrocknet werden kann. — 2. Man kann auch eine wäßrige Lsg. von 10 g des Salzes a) mit A. fällen. — Mikroskopische dunkelblaue Nadeln. In W. leicht löslich, ebenso in einem Gemisch von A. und konz. H_2SO_4. Nicht umkristallisierbar. Verliert bei 175° sein W. und geht in etwas heller gefärbtes $(NH_4)_2SO_4,VOSO_4$ über. Koppel u. Behrendt (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 176).

			Koppel u. Behrendt.
$(NH_4)_2O$	52.14	14.54	14.53 bis 15.13
VO_2	83.21	23.21	22.92 „ 23.64
$2SO_3$	160.12	44.66	44.59 „ 44.88
$3^1/_2H_2O$	63.06	17.59	16.46 „ 17.67
$(NH_4)_2SO_4,VOSO_4,3.5H_2O$	358.53	100.00	

D. *Vanadiumsulfate.* 1. *Wasserfreie.* a) $V_2O_5,2SO_3$ (*Vanadiumdischwefelsäureanhydrid*). — 1. Man dampft die Lsg. des Vanadylsulfates (C 1, b, β (Seite 105) in HNO_3 zur Trocknis ab. — Rote zerfließliche Salzmasse, fast farblos in W. löslich. Berzelius. [Zusammensetzung fraglich.] — 2. Man löst gepulvertes Vanadinpentoxydhydrat in 20 Tln. auf ca. 100° erhitzter konz. H_2SO_4 und erhitzt schnell weiter, wobei es sich nach reichlicher Abgabe von SO_3-dämpfen als hellorangefarbener Kristallsand abscheidet, der aus gut ausgebildeten, mikroskopischen Prismen besteht. Mit konz. H_2SO_4 zu waschen und von überschüssiger H_2SO_4 durch Pressen auf porösem Thon über konz. H_2SO_4 zu befreien. — Die Kristalle sind bei Abschluß von Feuchtigkeit beständig, enthalten aber wahrscheinlich immer freie H_2SO_4. Beim Erhitzen in einer Retorte erhält man rauchende H_2SO_4. Fritzsche (*Petersb. Acad. Bull.* **9**, (1866) 199). — 3. Wird rein erhalten durch Erhitzen von $V_2O_5,3SO_3$ (s. unten b) auf die Temp. des schmelzenden Bleies. — Hellrote Masse, mit lebhaft glänzenden kleinen Kristallflächen; an feuchter Luft zerfließlich. Wird durch die geringste Menge flüssigen W. unter Abscheidung von Vanadinpentoxydhydrat zersetzt. Gerland (*Ber.* **11**, (1878) 102). — Es ist entgegen den Angaben Fritzsche's frei von H_2O. Münzing (*Inaug.-Diss. Berlin* **1889**; *C.-Bl.* **1889**, II. 908).

			Fritzsche.	Gerland.
V_2O_5	182.40	53.25	46.16 bis 49.63	53.11 bis 53.45
$2SO_3$	160.12	46.75	50.5 „ 47.05	46.89 „ 45.95
$V_2O_5,2SO_3$	342.52	100.00		

b) $V_2O_5,3SO_3$ (*Vanadiumtrischwefelsäureanhydrid*). — 1. Man löst V_2O_5 in einem erhitzten Gemisch von konz. H_2SO_4 und halb soviel W. und verjagt den Ueberschuß der H_2SO_4 bei möglichst niedriger Temp. Berzelius. — 2. Um die Reduktion durch Flammengase und die B. von unlöslichem $VOSO_4$ (s. S. 104) zu verhindern setzt man Ueberchlorsäure zu. Gerland (*Ber.* **11**, (1878) 99). — Kleine rotbraune Kristallschuppen, Berzelius, prachtvoll rubinrote, durchsichtige, stark glänzende kl. Kristalle, wahrscheinlich reguläre Oktaeder, oder goldgelbe, lebhaft glänzende Nadeln. Gerland. — An der Luft sehr schnell zu einem braunroten Sirup zerfließend, der sich mit W. oder A. ohne Trübung mischen läßt, dessen wäßriges Gemisch jedoch beim Aufkochen das Salz D 3α) fallen läßt, während ein saures Vanadiumsulfat gelöst bleibt. Berzelius. — Nach Fritzsche enthält die bei der Darstellung von a) nach 2) verbleibende Mutterlauge etwa 1/3 des V_2O_5 und scheidet beim Abdampfen, bis sich H_2SO_4 verflüchtigt, ein kristallinisches, unter dem Mikroskop erkennbares Gemenge aus von a) und sehr viel dunkler gelb gefärbten rechtwinkligen Tafeln mit abgestumpften Ecken. Dies Gemenge zeigte geringeren V_2O_5-Gehalt als a, 2), daher die Tafeln wahrscheinlich mehr SO_3 als a) enthalten. Fritzsche.

			Gerland.		
V_2O_5	43.2	39.4	40.9	46	38.8
$3SO_3$	56.8	57.1	56.4	53.2	53.9
H_2O Diff.		3.5	2.7	0.8	7.3
$V_2O_5,3SO_3,H_2O$	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Der Wassergehalt rührt nach Gerland von der Hygroskopizität der Verbindung her.

2. *Wasserhaltiges.* $V_2O_5,3SO_3,4H_2O(V_2O_5,3H_2SO_4,H_2O)$. — Die dunkelbraune Lsg. von V_2O_5 in heißer konz. H_2SO_4 scheidet beim Reiben der Gefäßwände kleine zitronengelbe Kristalle dieser Verbindung ab, die sich rasch vermehren, so daß bald das Ganze zu einem Kristallbrei erstarrt. — Die Kristalle sind sehr hygroskopisch. Aus ihrer hellgrünen Lsg. in verd. H_2SO_4 scheiden sich beim Eindampfen schöne orangerote Kristalle von der gleichen Zusammensetzung aus. Ditte (*Compt. rend.* **102**, (1886) 757; *J. B.* **1886**, 457). — (2 ist vielleicht identisch mit 1 b ?].

Ueber die Dialyse der Lsgg. von V_2O_5 in H_2SO_4 s. Gerland (*Ber.* **11**, (1878) 102). Gerland schließt aus dem Verhalten bei der Dialyse, daß die bei niederer Temp. bereitete Lsg. eine molekulare Verb. von V_2O_5 mit (wahrscheinlich) H_2SO_4 enthält, während die heiß bereitete Lsg. die atomistische Verb. $V_2O_2.3SO_4$ enthält.

3. *Verbindungen fraglicher Zusammensetzung.* α) *Unlösliches Vanadiumsulfat.* — Der Nd., welcher beim Kochen der verd. wäßrigen Lsg. von 1 b) entsteht. Berzelius.

β) *Lösliches Vanadiumsulfat.* — Man dampft die Lsg. von V_2O_5 in H_2SO_4 ab, bis ein chamois gefärbtes, völlig trockenes und völlig in W. lösliches Pulver bleibt. Guyard (*Bull. Soc. Chim.* [2] 25, (1876) 354).

4. *Ammoniumvanadiumsulfat.* $(NH_4)_2O,V_2O_5,2SO_3,4H_2O$. — Aus der Mischung der konz. Lsgg. abgewogener Mengen von $(NH_4)_2SO_4$ und $V_2O_5,3SO_3$ scheiden sich nach dem Einengen über konz. H_2SO_4 rostbraune, warzige Gebilde ab, die sich unter dem Mikroskop zu parallel liegenden, sehr feinen Nadeln von ca. 0.1 mm Länge auflösen. — In kaltem W. ohne Abscheidung von V_2O_5 reichlich löslich. Gerland (*Ber.* **11**, (1878).

			Gerland.
$(NH_4)_2O$	52.14	11.17	11.69
V_2O_5	182.4	39.08	35.15
$2SO_3$	160.12	34.31	36.67
$4H_2O$	72.06	15.44	
$(NH_4)_2O,V_2O_5,2SO_3,4H_2O$	466.72	100.00	

Vanadin und Selen.

A. $3V_2O_5,4SeO_2,4H_2O$, x aq. *Vanadiumselenit* (*Vanadinselenige Säure*). — 1. Man kocht pulverförmiges V_2O_5 mit einer wäßrigen Lsg. von überschüssigem SeO_2 längere Zeit, bis die Fl. lediglich goldglänzende flimmernde

Blättchen enthält, wäscht diese zuerst dekantierend, dann auf dem Filter mit kaltem Wasser. — 2. Man versetzt eine Lsg. von Vanadinselensäure (s. unten C) mit HCl und dampft die Mischung auf dem Wasserbade ein, bis sich die rotgelben Kriställchen von A reichlich ausgeschieden haben. — 3. Man versetzt die wäßrige Lsg. eines Alkalivanadinselenites (s. unten) mit verd. H_2SO_4; nach längerem Stehen fällt ein orangegelber flockiger N. aus, der mit kaltem W. ausgewaschen und auf porösem Thon an der Luft getrocknet wird. — Nach (1) und (2) dargestellt, gelbrotes, sehr fein kristallinisches, doppelbrechendes Pulver, lediglich aus kleinen goldglänzenden Schüppchen bestehend, nach (3) orangefarbenes Pulver. — In kaltem W. mit gelber Farbe wenig lösl.; läßt sich daraus umkristallisieren. Bei andauerndem Kochen zersetzt sich die wss. Lsg. unter Abscheidung von rotbraunem Vanadinpentoxydhydrat. — Beim trockenen Erhitzen entweicht bei 100° das lockergebundene W., bei höherer Temp. abermals W., dann SeO_2 und zuletzt bleibt V_2O_5 zurück. — Der Gehalt an locker gebundenem W. (aq). beträgt 2, 6 oder 10 Mol.; die wasserärmeren Hydrate werden aus stark sauren Lsgg. erhalten.

Die vanadinselenige Säure löst sich leicht in NH_3 und Alkalihydroxyden auf; aus diesen Lsgg. kann man (unter den unten angegebenen Bedingungen) zwei Reihen von Alkalisalzen erhalten: eine dunkelrote vom Typus $4R_2O, 6V_2O_5, 5SeO_2$, x aq. und eine gelbe vom Typus $R_2O, V_2O_5, 2SeO_2, xH_2O$. W. Prandtl u. F. Lustig (*Ber.* 38, (1905) 1307. Weitere Literaturangabe s. Nachtrag.

			I.				II.	III.
$3V_2O_5$	547.2	43.98	43.65	$3V_2O_5$	547.2	46.68	46.75	46.75
$4SeO_2$	444.8	35.75	35.70	$4SeO_2$	444.8	37.95	38.51	37.89
$4H_2O$	72.06	5.79		$4H_2O$	72.06	6.15		
10aq	180.15	14.48	15.11	6aq	108.09	9.22	9.11	9.32
	1244.21	100.00			1172.15	100.00		

			IV.
$3V_2O_5$	547.2	49.74	49.62
$4SeO_2$	444.8	40.43	40.65
$4H_2O$	72.06	6.55	—
2aq	36.03	3.28	2.87
	1100.09	100.00	

I und II dargestellt nach (1), III nach (2), IV nach (3).

C. *Ammoniumvanadiumselenite.* α) $4(NH_4)_2O,6V_2O_5,5SeO_2,13H_2O$. (*Rote Verbindung.* — 1. Man kocht 16 g V_2O_5 mit einer wäßrigen Lsg. von 12 g SeO_2, bis sich die B. der vanadinselenigen Säure vollzogen hat, setzt dann soviel NH_3 hinzu, daß eben eine farblose Lsg. entsteht und säuert diese mit soviel Essigs. an, daß die dabei eintretende Rotfärbung auf weiteren Säurezusatz an Intensität nicht mehr zunimmt. Die essigs. Lsg. läßt man an der Luft oder über H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp. kristallisieren. — 2. Man versetzt vanadinselenige Säure mit W. und soviel NH_3, daß sie sich eben mit rotgelber Farbe löst. Beim Eindunsten der Lsg. scheiden sich zuerst dunkelrote Würfel von α) später auch hellgelbe Kristalle von β) ab. — 3. Man löst 25 g NH_4VO_3 und 20 g $(NH_4)_2SeO_3$ in W. und säuert mit Essigsäure an, oder man löst 25 g NH_4VO_3 und 10 g $(NH_4)_2SeO_3$ in W. und setzt 5 g SeO_2 hinzu. In jedem Falle scheidet die gelbrote Lösung die Verb. α) aus. — Große, glänzende schwarzrote würfelförmige Kristalle, doppelbrechend, wahrscheinlich mit paralleler Auslöschung; luftbeständig. — In 100 ccm W. lösen sich bei gew. Temp. 6 g des Salzes mit gelbroter Farbe. Die Lsg. zersetzt sich bei gew. Temp. erst nach mehrwöchentlichem Stehen, bei 100° nach einigen Stunden unter Abscheidung von $(NH_4)_2O,3V_2O_5,2H_2O$. — Verliert beim Erhitzen auf 100° 12 Mol. H_2O, ohne seinen Glanz und sein Aussehen zu verändern; bei 24-stündigem Stehen an feuchter Luft

nimmt es das abgegebene W. wieder vollständig auf. Das letzte Mol. H_2O entweicht erst über 120° unter Zersetzung des Salzes. PRANDTL u. LUSTIG.

			I.	II.	III.
$4(NH_4)_2O$	208.56	9.96	10.16	10.16	9.76
$6V_2O_5$	1094.4	52.36	52.44	52.35	52.25
$5SeO_2$	556.0	26.50	26.24	26.76	26.33
$13H_2O$	234.20	11.18			
	2093.16	100.00			

I dargestellt nach (1), II nach (2), III nach (3).

β) $(NH_4)_2O,V_2O_5,2SeO_2$ oder $3[(NH_4)_2O,V_2O_5,2SeO_2],2H_2O$. (*Gelbe Verbindung*). — 1. Man kocht 2 g V_2O_5 mit einer wss. Lsg. von 20 g SeO_2, versetzt dann mit soviel NH_3, daß eben eine farblose Lsg. entsteht und säuert diese mit Essigsäure an und läßt sie bei gew. Temp. verdunsten. — 2. Anstatt mit Essigs. kann man die nach (1) bereitete Lsg. auch mit H_2SeO_3 ansäuern. — Sehr kleine, schwefelgelbe doppelbrechende Nadeln mit paralleler Auslöschung. Luftbeständig. In kaltem W. unzersetzt löslich. Die Lsg. scheidet beim andauernden Kochen dunkelbraune, nadelförmige Kristalle von $(NH_4)_2O,3V_2O_5,2H_2O$ aus. PRANDTL u. LUSTIG.

			I (Mittel)
$(NH_4)_2O$	52.14	11.41	11.26
V_2O_5	182.4	39.92	39.98
$2SeO_2$	222.4	48.67	48.64
	456.94	100.00	99.88

			II (Mittel)
$(NH_4)_2O$	52.14	11.12	11.25
V_2O_5	182.4	38.90	38.77
$2SeO_2$	222.4	47.42	47.28
$^2/_3H_2O$	12.01	2.56	2.25
	468.95	100.00	99.55

I dargestellt nach (2), II dargestellt nach (1).

C. *Vanadinselensäure.* — V_2O_5 löst sich in H_2SeO_4 ähnlich wie in H_2SO_4 auf. Die auf dem Wasserbade konzentrierte Lsg. ist gelbbraun. PRANDTL u. LUSTIG.

Vanadin und Fluor.

Uebersicht: A. *Vanadiverbindungen.* a) $VFl_3,3H_2O$, S. 112. — b) Ammoniumvanadifluoride. α) $3NH_4Fl,VFl_3$, S. 113. — β) $2NH_4Fl,VFl_3$, S. 113. — γ) $NH_4Fl,VFl_3,2H_2O$, S. 113. — B. *Vanadylverbindungen.* a) $(VOFl_2,xH_2O$, S. 113. — b) Ammoniumvanadyloxyfluoride, α bis γ, S. 113, 114. — C. *Vanadiumverbindungen.* I. Ammoniumvanadiumoxyfluoride, a und b, S. 115, 116. — II. Ammoniumvanadiumoxyfluoride mit Fluorwasserstoff, a und b, S. 116. — D. Sog. *Ammoniumfluorvanadate*, S. 116. —

A. *Vanadiverbindungen.* a) $VFl_3,3H_2O$ (nach PETERSEN $V_2Fl_6,6H_2O$) (*Vanadifluorid*). — Man löst V_2O_3, dargestellt durch Reduktion von V_2O_5 mit H bei Rotglut, in wss. HFl und konzentriert die dunkelgrüne Fl. auf dem Wasserbade. Beim Erkalten setzt sich auf dem Boden der Schale eine Kruste von Kristallen von a) ab. — Dunkelgrüne, stumpfe Rhomboeder. In W., besonders in heißem, mit saurer Reaktion leicht l. Aus HFl-haltigem W. umkristallisierbar, mit reinem W. scheiden sie einen graugrünen Nd., wahrscheinl. ein basisches Salz ab. In A. unlöslich. — Verwittert an der Luft sehr schnell und verliert W. (bei 100° ca. 1 Mol., bei 130° den Rest), zugleich unter Absorption von O. Beim Glühen hinterbleibt V_2O_5, aber so wenig, daß wahrscheinlich ein Teil des Fluorids flüchtig ist. — Die wäßrige Lsg. reduziert Ag-Salze zu Metall, Mercuri- und Cuprisalze zu Oxydul; Alkalihydroxyde und -karbonate fällen $V(OH)_3$ als voluminösen, graugrünen Nd., der sich an der Luft unter Oxydation braun bis schwarz färbt. — Metallfluoride geben mit VFl_3 eine große Anzahl gut kristallisierter Doppelverbindungen. E. PETERSEN (*J. pr. Chem.* [2] **40**, (1889) 47; *J. B.* **1889**, 548; S. auch *Vanadinet og dets naermeste analoger. En sammenlignende kemisk undersøgelse.* Kjøbenhavn 1888 und *Ber.* **21**, (1888) 3257).

			Petersen. 1.	2.
2V	102.4	31.51	31.94	31.48
6Fl	114.30	35.19	35.41	
$6H_2O$	108.09	33.28	32.22	
$V_2Fl_6,6H_2O$	324.79	100.00	99.57	

b) *Ammoniumvanadifluoride.* α) $3NH_4Fl,VFl_3(6NH_4Fl,V_2Fl_6)$. — Scheidet sich auf Zusatz von NH_4Fl zur Lsg. von a) als schön grüner kristallinischer Nd. ab, aus mikroskopischen regulären Oktaedern bestehend. — In W. ziemlich leicht l., in verd. SS. noch leichter; in A. und in den Lsgg. von Alkalifluoriden fast unl. Die wss. Lsg. verliert bei längerem Eindampfen NH_3. Petersen (*J. pr. Chem.* [2] **40**, (1889) 51; *J. B.* **1889**, 549).

			Petersen. 1.	2.	3.
$6NH_4$	108.42	24.67	24.46	24.57	
2V	102.4	23.30	23.45	23.50	23.15
12F	228.60	52.03	52.23		
$6NH_4Fl,V_2Fl_6$	439.42	100.00	100.14		

β) $2NH_4Fl,VFl_3,H_2O(4NH_4Fl,V_2Fl_6,2H_2O)$ — Entsteht beim Einengen der Lsg. von α) auf dem Wasserbade. — Ziemlich große, schön smaragdgrüne Kristalle von oktaedrischem Habitus, doppelbrechend. In W. leicht l. und daraus unverändert umkristallisierbar; in A. schwer löslich. Petersen.

			Petersen. 1.	2.
$4NH_4$	72.28	18.02		17.93
2V	102.4	25.52	25.92	25.51
10Fl	190.5	47.48		47.37
$2H_2O$	36.03	8.98		8.93
$4NH_4Fl,V_2Fl_6,2H_2O$	401.21	100.00		99.74

γ) $NH_4Fl,VFl_3,2H_2O(2NH_4Fl,V_2Fl_6,4H_2O)$. — Darstellung wie bei β). — Dunklere grüne, lamellare Aggregate. Petersen.

			Petersen.
$2NH_4$	36.14	8.96	9.44
2V	102.4	28.21	28.36
8Fl	152.40	41.98	41.30
$4H_2O$	72.06	19.85	20.00
$2NH_4Fl,V_2Fl_6,4H_2O$	363.00	100.00	99.10

B. *Vanadylverbindungen.* a) $VOFl_2,xH_2O$ (?) (*Vanadylfluortd*). — Die blaue Lsg. von VO_2 in HFl hinterläßt beim Abdampfen einen braunen, völlig in W. l. Rückstand; bei freiwilligem Verdunsten bleibt ein grüner Sirup mit grünen, in absolutem A. l. Kristallen, deren Lsg. durch H_2S blau wird. KFl und NaFl bilden Doppelsalze. Berzelius. — Behandelt man V_2O_5 mit HFl und einem A., so erhält man eine blaue, nach einiger Konzentration grüne Lsg., die beim Verdampfen einen dunkelgrünen Rückstand hinterläßt. Dieser verträgt ziemlich hohe Temp. ohne Zersetzung; beim Glühen liefert er HFl, dann dicke gelbe Dämpfe von wasserfreiem Vanadylfluorid. Guyard (*Bull. Soc. Chim.* [2] **25**, (1876) 351). — Petersen (*J. pr. Chem.* [2] **40**, (1889) 194; *J. B.* **1889**, 551) erhielt aus der konz. blauen Lsg. von V_2O_4 in HFl beim allmählichen Verdunsten über H_2SO_4 einige blaue mikroskopische Kristalle (pyramidal abgekürzte, zu Rosetten vereinigte Prismen), denen er die Formel $VOFl_2,xH_2O$ zuschreibt, da er aus ihren Lsgg. mit Alkalifluoriden Doppelsalze erhielt, die sich vom $VOFl_2$ ableiten.

b) *Ammoniumvanadyloxyfluoride.* α) $3NH_4Fl,VOFl_2$ (*oktaedrisches Ammoniumhypofluoroxyvanadat.* Piccini). — 1. Fällt als blauer kristallinischer Nd. aus, wenn man die Lsg. von V_2O_4 in HFl zu überschüssiger NH_4Fl-Lsg. hinzu-

setzt. PETERSEN (*J. pr. Chem.* [2] **40**, (1889) 194). — 2. Man löst NH_4VO_3 in wss. HFl, reduziert in der Wärme mit SO_2 (oder A., GUYARD), neutralisiert mit NH_3 und setzt noch NH_4Fl hinzu. Der entstehende pulverig kristallinische bläuliche Nd. wird mit wenig W. gewaschen, zwischen Papier gepreßt und wieder gelöst. Aus der Lsg. kristallisiert zuerst das Salz β, b) in monoklinen Prismen heraus, dann scheiden sich kleine, glänzende blaue Oktaeder ab. PICCINI u. GIORGIS (*Gazz. Chim. Ital.* **18**, (1888) 186; *J. B.* **1888**, 645). — 3. Wird auch erhalten, wenn man die mit HFl angesäuerte und mit NH_4Fl versetzte Lsg. des NH_4VO_3 durch den negativen Pol einer Batterie reduziert. PICCINI u. GIORGIS (a. a. O. und *Gazz. Chim. Ital.* **22**, (1892) 55; *C.-Bl.* **1892**, I. 664). — Kleine blaue, fast reguläre Oktaeder, aber doppelbrechend, PETERSEN (*Ber.* **21**, (1888) 3258), bisweilen durch Würfelflächen abgestumpft, PICCINI u. GIORGIS. — In W. ll., schwieriger in A., sehr schwer l. in Alkalifluoridlsgg. — Verliert beim Trocknen etwas NH_3. PETERSEN.

			PETERSEN. 1.	2.
$3NH_4$	54.21	25.02		24.87
V	51.2	23.63	23.57	23.68
5Fl	95.25	43.96		44.10
O	16.00	7.39		
$3NH_4Fl,VOFl_2$	216.66	100.00		

β) $2NH_4Fl,VOFl_2$. a) *Wasserfreies* — Löst man β, b in konz. HFl, so bildet sich nach dem Erkalten ein spärlicher, kristallinischer Nd. von blaugrünen, mikroskopischen Prismen, die beim Trocknen zu einem grünlichgrauen Pulver unter Entw. von HFl zerfallen und annähernd die Zusammensetzung $2NH_4Fl,VOFl_2$ besitzen. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß das in der stark sauren Fl. gebildete Salz sich vom *Vanadylfluorid*, VFl_4, ableitet. PETERSEN.

			PETERSEN.
$3NH_4$	36.14	20.13	20.41
V	51.2	28.52	28.56
4Fl	76.20	42.44	43.25
O	16.00	8.91	
$2NH_4Fl,VOFl_2$	179.54	100.00	

b) *Mit 1 Mol. H_2O.* — 1. Man reduziert die Lsg. von V_2O_5 in HFl mit H_2S und setzt zu der konz. und filtrierten Lsg. NH_4HFl_2. H. BAKER (*Ber.* **11**, (1878) 1728). — 2. Durch Vermischen von α) mit Vanadylfluoridlsg. in berechneter Menge und Verdunsten der Lsg. über H_2SO_4. PETERSEN. — 3. Siehe oben α, 2). — Monokline blaue Kristalle von den Formen ∞P, $0P$, manchmal mit einer Andeutung von $+P$. $a:b = 0.9653:1$; $L = 38°2'$. BAKER (*Ber.* **11**, (1878) 1725). Vierseitige, schräg abgeschnittene, rein blaue Prismen, bis zu 5 mm lang. PETERSEN. — Die wss. Lsg. wird durch Alkohol gefällt. Von kalter H_2SO_4 wird es nicht angegriffen. BAKER.

		β	BAKER. Mittel	PETERSEN. I	II
$2NH_4$	36.14	18.29	18.31	18.27	17.99
V	51.2	25.92	26.09	26.24	26.08
O	16.00	8.10			
4Fl	76.20	38.57	41.54		39.03
H_2O	18.01	9.12			9.27
$2NH_4Fl,VOFl_2,H_2O$	197.55	100.00			

γ) $7NH_4Fl,4VOFl_2,5H_2O$. — Kristallisiert aus einer im Verhältnis $1NH_4Fl:1VOFl_2$ gemischten Lsg. des $VOFl_2$ und des Salzes α) beim Verdunsten über H_2SO_4 in ziemlich großen, dunkelblauen Kristallamellen aus. PETERSEN (*J. pr. Chem.* [2] **40**, (1889) 197; *J. B.* **1889**, 553).

			Petersen.	
$7NH_4$	126.49	16.40	16.36	16.23
4V	204.8	26.56	26.59	
15Fl	285.75	37.06		
4O	64.00	8.30		
$5H_2O$	90.08	11.68	11.78	
$7NH_4Fl,4VOFl_2,5H_2O$	771.12	100.00		

C. *Vanadiumverbindungen.* — Beim Erhitzen eines Gemenges von NaFl und Natriumvanadat mit konz. H_2SO_4 geht nur HFl über; V_2O_5 bleibt beim $NaHSO_4$. — Gelinde erwärmte Flußsäure löst V_2O_5 leicht zu einer farblosen, Berzelius, schwach grünlich gefärbten Flüssigkeit, Petersen, welche, unter 40° verdunstet, eine farblose, völlig in W. l. Salzmasse hinterläßt. Diese gibt bei starkem Erhitzen unter Säureverlust eine rote, noch in W. ohne Färbung l. Masse; bei noch stärkerem Erhitzen entweicht sämtliche HFl und bleibt V_2O_5 zurück. Berzelius. — Nach Petersen ist der Verdampfungsrückstand der Lsg. von V_2O_5 in HFl gelb oder rotbraun.

Die Isolierung eines freien Fluorides des fünfwertigen V ist bisher überhaupt nicht gelungen; dagegen lassen sich Doppelfluoride darstellen, die als Doppelsalze von Metallfluoriden mit verschiedenen Vanadiumfluoriden aufgefaßt werden können: 1. Mit *Vanadiumpentafluorid* VFl_5; die Doppelverbb. sind farblos, nur in stark flußsaurer Lsg. beständig und gehen beim Trocknen an der Luft über in die nächsten Verbb. über; 2. Mit *Vanadiumoxytrifluorid* $VOFl_3$; farblose, luftbeständige Salze; werden aber durch Lösen in W. zu Verbb. von 3. Mit *Vanadiumdioxyfluorid* VO_2Fl. Meist gelbe, verhältnismäßig sehr beständige Verbb. — Ferner gibt es Uebergangsformen zwischen diesen Verbb., nämlich Verbb. von 4. Pentafluorid mit Oxytrifluorid, $VFl_5,VOFl_3$, und 5. Oxytrifluorid mit Dioxyfluorid, $VOFl_3,VO_2Fl$. — Als letzte Stufe der Skala sind auch 6. Verbb. des V_2O_5 mit Alkalifluoriden bekannt, die von Ditte (*Compt. rend.* **106**, (1888) 270) untersucht wurden. E. Petersen (*J. pr. Chem.* [2] **40**, (1889) 271). — Ueber Regelmäßigkeiten in der Zusammensetzung der Halogendoppelsalze bzw. der Fluorverbindungen des V: Ephraim (*Ber.* **36**, (1903) 1177). — Ueber die Konstitution der Vanadindoppelfluoride: Melikoff u. Kasanezky (*Z. anorg. Chem.* **28**, (1901) 242; **41**, (1904) 442), Ephraim (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 80).

C I. *Ammoniumvanadiumoxyfluoride.* a) $3NH_4Fl,VO_2Fl$. — 1. Die Lsg. von V_2O_5 in HFl wird auf dem Wasserbade mit NH_3 bis zu noch ganz deutlich saurer Rk. versetzt und die gelbe Fl. eingeengt. Wird zu viel NH_3 zugesetzt, so scheidet sich NH_4VO_3 in größeren Kristallen ab. Piccini u. Giorgis. Petersen. — 2. Man löst Vanadinpentoxydhydrat in NH_4Fl und beseitigt etwa gebildetes Ammoniumvanadat durch Filtrieren oder durch Zusatz von wenig HFl. Petersen (*J. pr. Chem.* [2] **40**, (1889) 281; *J. B.* **1889**, 555). — 3. Durch Einw. des Luftsauerstoffs auf $3NH_4Fl,VOFl_2$ (s. S. 113). Piccini u. Giorgis (*Gazz. Chim. Ital.* **18**, (1888) 186; *J. B.* **1888**, 645). — 4. Durch Zusatz von NH_4Fl zu $3NH_4Fl,VOFl_2$. Piccini u. Giorgis (*Gazz. Chim. Ital.* **22**, (1892) 55; *C.-Bl.* **1892**, I. 664). — Große goldgelbe Kristalle von oktaëdrischem Habitus, jedoch doppelbrechend. Kristallform: Kombination von einem horizontalen und vertikalen Prisma mit einem Pinakoid, dessen Fläche zuweilen sehr klein ist. Petersen. Piccini u. Giorgis. — Verliert beim Erwärmen auf 100° NH_3, auch beim Einengen der wss. Lsg. erhält man ein Salz mit geringerem Gehalt an NH_3. Petersen. — Verliert bei 100° nichts an Gewicht, bei höherer Temp. färbt es sich braun und stößt weiße Dämpfe aus. Geht beim Umkristallisieren in I b) über. Piccini u. Giorgis. — Aus ihren Beobachtungen über die Einw. von H_2O_2 auf die Verb. schließen Melikoff u. Kasanezky (*Z. anorg. Chem.* **28**, (1901) 242), daß ihr die Konstitution $[(NH_4)_2O]_3.Fl_3.V—Fl—Fl—NH_4$ zukommt.

			Petersen.		
			1a	1b	2
$3NH_4$	54.21	25.38	24.77 24.79	25.10	24.41
V	51.2	23.97	23.49	24.26	24.08
4Fl	76.20	35.67	35.89	35.36	
2O	32.00	14.98			
$3NH_4Fl,VO_2Fl$	213.61	100.00			

1a und 1b dargestellt nach (1), 2 dargestellt nach (2).

Baker's pyramidales Ammoniumfluoroxyvanadat $12NH_4Fl,V_2O_5,2VOFl_3$ (*Ber.* **11**, (1878) 1725) ist identisch mit a).

b) $3NH_4Fl,2VO_2Fl$. α) *Wasserfrei.* — Entsteht beim Umkristallisieren von I a), ferner, wenn man V_2O_5 in nicht zu viel HFl löst und dann NH_4Fl in entsprechendem Verhältnis hinzufügt. — Gelbliche Blättchen, in W. mit gelber Farbe löslich und daraus umkristallisierbar. Piccini u. Giorgis (*Gazz. Chim. Ital.* **22**, (1892) 55; *C.-Bl.* **1892**, I. 664).

β) *Mit 1 Mol.* H_2O (nadelförmiges Ammoniumfluoroxyvanadat, Piccini u. Giorgis). — Entsteht, wenn man das wasserfreie Salz in 10%iger HFl löst und langsam eindampft, oder auch durch Einw. von HFl auf I a. Piccini u. Giorgis.

C II. *Ammoniumvanadiumoxyfluoride mit Fluorwasserstoff.* a) $HFl,9NH_4Fl,5VOFl_3$. — Entsteht entweder, wenn man NH_4Fl in nicht zu großem Ueberschuß zu der Lsg. von V_2O_5 in HFl zusetzt und einengt, oder wenn man das Salz $3NH_4Fl,VO_2Fl$ (s. I a) auf dem Wasserbade in einer geringen Menge HFl löst und erkalten läßt. — Große, farblose, vierseitige mattglänzende Prismen, die in W. leicht, in Alkalifluoriden schwer l. sind. — Nach Darst. und Eigenschaften ist damit identisch das nadelförmige Ammoniumfluoxyvanadat $3NH_4HFl_2,2VOFl_3$ von Bahr (*Ber.* **11**, (1878) 1726). — Petersen (*J. pr. Chem.* [2] **40**, (1889) 280; *J. B.* **1889**, 555).

			Petersen.	
			1.	2.
$9NH_4$	162.63	16.01	16.24	16.08 15.88
5V	256.0	25.20	25.28	25.23
27Fl	514.35	50.62	51.00	50.00
5O	80.00	7.87		
3H	3.02	0.30		
$3HFl,9NH_4Fl,5VOFl_3$	1016.00	100.00		

b) $HFl,7NH_4Fl,4VO_2Fl$. — Entsteht beim Umkristallisieren von I a). Weiße, perlmutterglänzende kugelige Aggregate, die sich in W. mit gelber Farbe lösen.

			Petersen.	
			1.	2.
$7NH_4$	126.49	18.36	18.46	18.25
4V	204.8	29.73	29.52	29.67
12Fl	228.60	33.18		32.48
H + 8O	129.01	18.73		
$HFl,7NH_4Fl,4VO_2Fl$	688.90	100.00		

Damit identisch ist wahrscheinlich auch das Salz $6NH_4Fl,2VOFl_3,V_2O_5,H_2O$, das Baker (*Ber.* **11**, (1878) 1725) aus einer Lsg. von V_2O_5 in NH_4HFl_2 als blaßgelbe, perlglänzende hexagonale Blättchen erhalten hatte (Gef.: V = 30.68%, Fl = 33.14%, NH_4 = 16.60%).

D. *Sog. Ammoniumfluorvanadate* (?). — Eine konz. und heiße Lsg. von NH_4Fl löst augenblicklich große Mengen löslicher Vanadinsäure. Aus einer solchen Lsg., die noch NH_4Fl in großem Ueberschuß enthält, scheidet sich beim Erkalten ein reichlicher Nd. von kleinen hellgelben Kristallen, $V_2O_5,4NH_4Fl,4H_2O$, aus. Sie sind sehr ll. in W., das sie grünlichgelb färben; bei gelindem Erwärmen verlieren sie W. u. HFl und hinterlassen eine dunkelgrüne Masse von der Zusammensetzung $V_2O_5,2NH_4Fl$. Wird die Mutterlauge von diesen Kristallen mit überschüssiger lösl. Vanadinsäure behandelt, so erhält man eine hellgelbe Lsg., aus der sich feine, gelblichweiße, perlmutterglänzende Nadeln absetzen. — Behandelt man eine konz. kalte Lsg. von NH_4Fl mit überschüssigem V_2O_5, so erhält man eine rote Lsg., die sich jedoch beim Kochen unter Abscheidung von V_2O_5 zersetzt. Die wieder erkaltete Lsg. gibt zuerst weniger gut ausgebildete gelbe Kristalle der Zusammensetzung $V_2O_5,8NH_4Fl,4H_2O$, dann schöne glänzende, durchsichtige Kristalle der Verbindung $V_2O_5,4NH_4Fl,4H_2O$. Ditte (*Compt. rend.* **106**, (1888) 270; *J. B.* **1888**, 642). — Vgl. hiermit obige Angaben Petersen's und Piccini u. Giorgis. — Die Natur dieser Körper bedarf noch sehr der Aufklärung.

Siehe noch: Piccini u. Giorgis (*Attr. R. Accad. Lincei* **287**, (1890) [4], *Rdcti.* **6**, II. 130), Petersen (*Ber.* **24**, (1891) 1307). —

Vanadin und Chlor.

Uebersicht. I. *Vanadinchloride.* A. Vanadochlorid, VCl_2, S. 117. — B. Vanadichlorid, VCl_3, S. 117. — C. Vanadylchlorid, VCl_4, S. 118. — II. *Vanadinoxychloride.* A. V_2O_2Cl, S. 119. — B. VOCl, S. 120. — C. $VOCl_2$, S. 120. — D. $VOCl_3$, S. 120. — III. *Vanadylchlorid mit Chlorwasserstoffsäure*, S. 122. — IV. *Vanadinsulfochlorid*, S. 122. —

I. *Vanadinchloride.* A. *Vanadochlorid.* VCl_2 (*Vanadindichlorid*). α) *Wasserfreies.* — Man leitet ein Gemenge von H und VCl_4-Dampf durch ein dunkelrotglühendes Glasrohr. Destilliert man recht langsam und bringt das Gasgemisch sogleich mit den glühenden Wänden in Berührung, so setzt sich das Dichlorid in leichten Schuppen ab, die sich leicht herausschütteln lassen. Bei zu rascher Destillation oder bei nicht hinreichendem H setzt sich VCl_3 im vorderen Teile des Rohres ab, VCl_2 sammelt sich auf einer Stelle und hängt fest am Glase an. Erhitzt man zur hellen Rotglut, so bildet sich ein schwarzes kristallinisches Gemenge von niederen Chloriden und von Metall (dabei wird das Glas unter B. von Vanadinsilicid angegriffen), bei längerem Erhitzen erhält man nur Metall (s. d. Bd. S. 62). — Hellapfelgrüne, glimmerglänzende, hexagonale Tafeln vom spez. Gew. 3.23 bei 18°. In einem H- oder CO_2-Strome nicht ohne Zersetzung flüchtig. Bildet bei längerem Weißglühen in trocknem NH_3 Vanadinnitrid, VN (s. S. 92). — Aeußerst hygroskopisch und an feuchter Luft schnell zu einer braunen Fl. zerfließlich. Von W. wird es anfangs nicht benetzt, sondern schwimmt darauf, bald aber löst es sich mit violetter Farbe zu Vanadochlorid, welches Lackmus und Indigolsg. bleicht. In W. gelöst braucht es, um mit $KMnO_4$ zu V_2O_5 oxydiert zu werden, 18.78 % O (ber. 19.65 %). — A. löst mit blauer, Ae. mit grüngelber Farbe. ROSCOE (*Ann. Chem. Pharm. Suppl.* **7**, (1870) 79).

			ROSCOE.	
V	51.2	41.93	42.53	41.80
2Cl	70.91	58.07	57.40	58.37
VCl_2	122.11	100.00	99.93	100.17

β) VCl_2,xH_2O? — Man reduziert eine Lsg. von VCl_3 auf elektrolytischem Wege unter Anwendung einer Anode aus Graphit. — Man erhält eine violette Lsg. von Vanadochlorid, jedoch gelingt es in keiner Weise VCl_2 daraus kristallinisch abzuscheiden, sei es, daß man die Fl. im Vakuum eindunstet, sei es, daß man sie bei 0° mit HCl sättigt. Die Lsg. wird stets unter Entw. von H grün und liefert dann kristallinisches $VCl_3,6H_2O$ (s. unten). Diese Reaktion wird geradezu stürmisch, wenn man in die violette Fl. ein Platinblech taucht. A. PICCINI u. L. MARINO (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 67).

B. *Vanadichlorid.* VCl_3 (*Vanadintrichlorid*). α) *Wasserfreies.* — 1. Man erhitzt VCl_4 zum Sieden und trocknet die immer in reichlicher Menge im Destillationsgefäße bleibenden Kristalle in einem Strome von CO_2 bei 160°. — Bildet sich auch 2. durch langsame Zersetzung des VCl_4 bei gew. Temp., und 3. gleichzeitig mit VCl_2 (siehe oben). — 4. Aus V_2S_3 (s. S. 98) beim Erhitzen im Cl-Strome. V_2S_3 wird in einer Verbrennungsröhre, deren verjüngtes Ende mittels durchbohrten Korkes in einen Destillierkolben mündet, einige Stunden im Cl-Strome bei gelinder Temp. behandelt, nachdem die Luft vorher durch Cl verdrängt wurde. Es destilliert eine dunkelbraune Fl. über; bei höherer Temp. entsteht am Ende des Verbrennungsrohres ein violetter Anflug von VCl_3. Die dunkle, nach S_2Cl_2 riechende Fl. wird abdestilliert, der aus VCl_3 bestehende rote Rkst. zur vollständigen Befreiung von S_2Cl_2 im CO_2-Strome auf 150° erhitzt. (20 g V_2S_3 geben 27.5 g VCl_3). W. HALBERSTADT (*Ber.* **15**, (1882) 1619). — Glänzende, pfirsichblütfarbene Tafeln, dem violetten Chromchlorid sehr ähnlich; spez. Gew. 3.00 bei 18°. — Verflüchtigt sich nicht beim Erhitzen in trocknem H; bei stärkerem Erhitzen in H verliert es ein Atom, bei noch stärkerem das Cl vollständig. An der Luft erhitzt, entwickelt es wenig rote Dämpfe von $VOCl_3$, dann ver-

wandelt sich die feste Masse unter Erglühen in V_2O_5. — Zieht H_2O-Dampf mit Begierde an und zerfließt an der Luft zur dunkelbraunen Fl., welche auf Zusatz eines Tropfens HCl grün wird und welche V_2O_3 enthält. Schwimmt anfangs auf W., ohne benetzt zu werden, und löst sich dann mit dunkelbrauner Farbe, die Lsg. wird durch Säurezusatz grün und an der Luft durch Aufnahme von O blau. In W. gelöst braucht es, um durch $KMnO_4$ zu V_2O_5 oxydiert zu werden, 10.10 % O (ber. 10.15 %). — Abs. A. löst mit grünlich blauer, Ae. mit grüner Farbe. Roscoe. — Mit $Na_2S_2O_3$ gekocht, wird die braune wss. Lsg. blau, dann grün; bei großem Ueberschuß an $Na_2S_2O_3$ entsteht nach längerem Kochen ein grauschwarzer voluminöser Nd. von Vanadinoxysulfid. Bei der Elektrolyse scheidet die mit HCl angesäuerte Lsg. an der Anode eine zuerst braun-grüne, nach und nach schon rote, in W. l. Substanz aus. Halberstadt.

			Roscoe.		Roscoe.		Halberstadt.	
			(2)	(1)	(1)	(1)	(4)	(4)
V	51.2	32.50	31.25	32.31	32.59	33.12	31.9	31.8
3Cl	106.36	67.50	68.05	67.25	66.71	67.67	66.7	66.9
VCl_3	157.56	100.00	99.30	99.56	99.30	100.79	98.6	98.7

β) $VCl_3,6H_2O$. — 1. Durch Lösen von $V(OH)_3$ in HCl unter sorgfältigem Ausschluß der Luft und Verdunsten der Lsg. im Vakuum. J. Locke u. G. H. Edwards (*Am. Chem. J.* **20**, (1898) 594; *C.-Bl.* **1898**, II. 627); s. auch W. Halberstadt (*Ber.* **15**, (1882) 1620). — 2. Man behandelt V_2O_5 unter Umrühren und Erwärmen auf dem Wasserbade wiederholt mit konz. HCl unter Zusatz von etwas Oxalsäure, bis alles gelöst ist. Die blaue Fl. wird unter Anwendung eines Kohlenstäbchens als Anode, eines Platinbleches als Kathode und eines mit HCl gefüllten Thonzylinders als Diaphragma elektrolysiert, bis sie rein grün geworden ist und die Rkk. des V_2O_3 gibt. Die grüne Lsg. wird nötigenfalls konzentriert, mit Eis und Kochsalz gekühlt und mit HCl gesättigt. Der ausfallende kristallinische, grüne Nd. wird auf Asbest abgesaugt, auf Thon getrocknet, in wenig W. gelöst und durch Einleiten von HCl unter Abkühlung nochmals gefällt. Piccini u. Brizzi (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 394). — Pistaziengrüne, anscheinend rhombische Kristalle, sehr hygroskopisch, ll. in A. und Ae. In mit CaO getrockneter Luft lange Zeit haltbar. — Zerfließt an der Luft zu einer braungelben Fl.; die konz. wss. Lsgg. sind ebenfalls braungelb, die verdünnteren hellgelb; auf Zusatz von HCl werden sie grün, beim Stehen an der Luft unter Oxydation blau. Bei Luftabschluß sind die sauren und neutralen Lsgg. monatelang haltbar. — In A. mit grüner Farbe ll. Entspricht in seinem Verhalten gegen Tl_2SO_4 und $AgNO_3$ und in seinem kryoskopischen Verhalten dem violetten Chromchlorid. Piccini u. Brizzi. — Bildet mit KCl und RbCl Doppelsalze.

			Piccini u. Brizzi.	
V	51.2	19.27	18.89	19.10
3Cl	106.36	40.04	40.23	40.10
$6H_2O$	108.09	40.69	41.01	
$VCl_3,6H_2O$	265.65	100.00		

C. *Vanadylchlorid.* VCl_4 (*Vanadintetrachlorid*). — 1. Man erhitzt Vanadinnitrid, VN, in einem trocknen, luftfreien Strom von Cl zum Rotglühen und erwärmt das übergegangene rohe Tetrachlorid solange noch $VOCl_3$ destilliert, welches einem nicht zu vermeidenden Gehalte des VN an O seine Entstehung verdankt. Der Rkstd. wird mit Cl gesättigt, mehrere Stunden am aufwärts gerichteten Kühler unter Durchleiten trockenen CO_2 zum Sieden erhitzt, wobei ein erheblicher Rkstd. von B, *α*) in der Retorte zurückbleibt. — 2. Man leitet den Dampf des $VOCl_3$ mit Cl gemischt

langsam über eine lange Schicht rotglühender Zuckerkohle. Die dabei erhaltene dunkle, noch etwa 1 % O enthaltende Fl. wird noch drei bis vier Mal derselben Operation unterworfen, wobei in der Retorte immer VCl_3 zurückbleibt, welches sich jedoch bei vorsichtigem Erhitzen im trockenen Cl-Strome langsam als VCl_4 verflüchtigt. Roscoe. — 3. Bildet sich beim Erhitzen von Vanadinsilicid im Cl-Strome neben $SiCl_4$. Moissan u. Holt (*Ann. Chim. Phys.* [7] **27**, (1902) 277). — 4. Man leitet über 20 bis 25 g fein gepulverten „Rohvanadins" (eines Gemenges von Vanadinmetall und VO, durch Einw. von Al auf V_2O_5 erhalten, s. d. Bd. S. 64), in Porzellanschiffchen verteilt in einer Verbrennungsröhre gut getrocknetes Cl. Die Rk. beginnt schon bei gew. Temp. und wird schließlich durch mäßiges Erwärmen beendet. Es destilliert in die mit Eis gekühlte Vorlage eine dicke dunkelbraunrote Fl., ein Gemenge von $VOCl_3$ und VCl_4, die durch fraktionierte Destillation getrennt werden. Koppel, Goldmann u. Kaufmann (*Z. anorg. Chem.* **45**, (1905) 345). — 5. Man läßt Cl und S_2Cl_2 auf V_2O_5 in einem Verbrennungsrohre unter schwachem Erhitzen einwirken; es bildet sich zuerst $VOCl_3$, dessen Dämpfe, gemischt mit überschüssigem S_2Cl_2, auf eine Länge von 70 cm zur Dunkelrotglut erhitzt werden. Das kondensierte Produkt ist dann ein Gemenge von VCl_4 und S_2Cl_2, das durch fraktionierte Destillation im Cl-Strome leicht getrennt werden kann. Matignon u. Bourion (*Compt. rend.* **138**, (1904) 631; *Chem.-Ztg.* **29**, (1905) 780). — Dunkelbraunrote, dicke Fl. vom spez. Gew. 1.8584 bei 0°, 1.8363 bei 8°, 1.8159 bei 30°. — Erstarrt noch nicht bei —18°. Roscoe. Wird erst in fl. Luft fest. Koppel, Goldmann u. Kaufmann. — Siedet bei 760 mm Druck bei 154°. Dampfdichte zwischen 205 und 215° im Mittel 6.78 (ber. 6.68). Die große Neigung der Verb., beim Erhitzen in VCl_3 und Cl zu zerfallen, erschwert die Dampfdichtebestimmung. Näheres darüber im Orig. Zerfällt langsam in der Kälte, leichter am Licht (auch in zugeschmolzenen Röhren), schnell beim Sieden oder beim Durchleiten des Dampfes durch ein rotglühendes Rohr in VCl_3 und Cl. Nimmt, auch bei —18° kein Cl auf. Beim Erhitzen mit Br im zugeschmolzenen Rohr auf 180° wird es fest, die Masse hinterläßt aber beim Erhitzen auf 160° im trockenen CO_2-Strome nur VCl_3. — Stößt an der Luft weiße Dämpfe aus. — Zersetzt sich augenblicklich mit W. und bildet eine blaue Lsg. Verbraucht bei der Oxydation mit $KMnO_4$ im Mittel 4.11 % O (ber. 4.14 %) und wird zu V_2O_5. Die wss. Lsg. bleicht nicht, wohl aber die durch Einleiten des Dampfes in W. erhaltene. Vgl. oben. Wirkt auf absol. A. und Ae. heftig ein und bildet mit ersterem eine grüne, mit letzterem eine tiefrote Lsg. Roscoe. — In wasserfreiem $CHCl_3$ oder Eisessig scheinbar unverändert, in rauchender HCl mit brauner Farbe löslich. Koppel, Goldmann u. Kaufmann.

				Roscoe.			Roscoe.	
V	51.2	26.53	27.02	26.52	26.36	26.65	26.89	27.05
4Cl	141.81	73.47	72.68	73.24	72.14	72.73	72.89	73.28
VCl_4	193.01	100.00	99.70	99.76	98.50	99.38	99.78	100.33

Das Tetrachlorid der 3 ersten Analysen war nach (1), das der 3 letzteren nach (2) dargestellt. Das der 4. Analyse war nur drei-, das der 5. vier-, das der 6. fünfmal über Zuckerkohle destilliert. Roscoe.

II. *Vanadinoxychloride.* A. V_2O_2Cl. *Divanadylchlorid* von Roscoe. Von Šafařík zuerst dargestellt, aber für Metall gehalten; von Roscoe zuerst erkannt. — Entsteht neben II. B und II. C, wenn Dämpfe des $VOCl_3$ mit H durch ein glühendes Glasrohr geleitet werden und zwar setzt sich II. A immer am äußersten Ende des Rohres ab und haftet fest am Glase. — Bronzefarben, dem Musivgold ähnlich. Unter dem Mikroskop erscheint es in metallisch glänzenden gelben Kristallen. Roscoe (*Ann. Chem. Pharm.*

Suppl. **6**, (1868) 114). Spez. Gew. der nicht reinen Verb. 3.64 bei 20°. — Läuft an der Luft erhitzt zuerst blau an, verglimmt dann und zerfließt langsam zu V_2O_5. Šafařik (*Sitz.-Ber. Akad. Wien* **33**, (1858) 16). — Löst sich nicht in W., leicht in HNO_3. Šafařik. Roscoe.

			Roscoe.	
2V	102.4	60.29	64.48	58.91
2O	32.00	18.84		
Cl	35.45	20.87	19.72	18.15
V_2O_2Cl	169.85	100.00		

Šafařik erhielt aus seinem Präparat 133.5 % V_2O_5 (ber. 107.39). Zu Roscoe's Analysen wurde die Substanz bei 140° im CO_2-Strome getrocknet.

B. $VOCl$. — Bildet sich gleichzeitig mit II, A, setzt sich aber da ab, wo das Gasgemisch in das Rohr eintritt. — Leichtes, braunes, flockiges Pulver, in W. nicht, in HNO_3 leicht löslich. Roscoe.

	Im CO_2-Strom bei 130°.		Roscoe.	
V	51.2	49.88	50.03	48.82
O	16.00	11.59		
Cl	35.45	34.53	32.35	36.71
$VOCl$	102.65	100.00		

C. $VOCl_2$. — 1. Man erhitzt $VOCl_3$ mit Zn in einer zugeschmolzenen Röhre auf 400°, wobei $ZnCl_2$, VO_2 und ein Sublimat von $VOCl_2$ entstehen. Der Teil der Röhre, welcher die Kristalle der Verbindung enthält, wird schnell in ein weiteres Rohr geschoben und im trockenen CO_2-Strom auf 130° erhitzt, wodurch anhängendes $VOCl_3$ entfernt wird. — 2. Entsteht gleichzeitig mit III, A und III, B. — Glänzend grasgrüne Tafeln vom spez. Gew. 2.88 bei 15°. — Zerfließt an der Luft; W. zersetzt langsam, verd. HNO_3 löst leicht. Roscoe. — Vom $VOCl_2$ leiten sich zwei Reihen von Doppelchloriden ab, eine grüne vom Typus $VOCl_2,4RHCl,xH_2O$, und eine blaue vom Typus $VOCl_2,2RHCl,xH_2O$ (R = Pyridin oder Chinolin). Sie werden erhalten, wenn man die Lsg. von VCl_4 in abs. A. oder Eisessig oder die abs. alkoholische Lsg. von Vanadylchlorid mit Pyridin- bzw. Chinolinchlorid behandelt. Koppel, Goldmann u. Kaufmann (*Z. anorg. Chem.* **45**, (1905) 346).

			Roscoe.	
V	51.2	37.07	37.30	37.87
O	16.00	11.59	—	—
2Cl	70.91	51.34	50.40	51.07
$VOCl_2$	138.11	100.00		

D. $VOCl_3$. — 1. Man leitet trockenes Cl durch ein glühendes Gemenge von V_2O_3 und Kohle und reinigt die sich verdichtende dunkelgelbe Fl. von freiem Cl durch Hindurchleiten eines trockenen Luftstromes. Berzelius. Das Destillat ist portweinfarben von beigemengtem VCl_4 und nur durch wiederholte Destillation über Na rein zu erhalten. Roscoe (*Ann. Pharm. Suppl.* **7**, (1870) 22). — 2. Man erwärmt V_2O_3 gelinde im trockenen Cl-Strome, Berzelius: $3V_2O_3 + 12Cl = V_2O_5 + 4VOCl_3$. Man erhitzt das Destillat in trockenem CO_2 (vgl. Darstellung 3) und rektifiziert es einmal über Natrium. Roscoe (*Ann. Pharm. Suppl.* **6**, (1868) 108). — 3. Man mischt feingepulvertes V_2O_5 mit 1 Teil Kienruß (Zuckerkohle, Roscoe), glüht das Gemenge in trocknem H, verdrängt letzteren durch CO_2, leitet dann bei dunkler Rotglut Cl hindurch und reinigt die (von VCl_4, Roscoe) blutrote Fl. durch Destillation, Šafařik (*Sitz.-Ber. Akad. Wien.* **33**, (1858) 9), oder besser, man läßt das geglühte Gemenge im H erkalten, bringt es dann in eine schwer schmelzbare Retorte, erhitzt dieselbe und leitet trockenes Cl durch den Tubulus. Das Destillat wird in einem Kolben mit aufwärts gerichtetem Kühler mehrere Stunden im

trockenen CO_2-Strome zum Sieden erhitzt, dann wiederholt über Na rektifiziert. ROSCOE. L. L'HÔTE (*Compt. rend.* **101**, (1885) 1151; *J. B.* **1885**, 561; *Ann. Chim. Phys.* [6] **22**, (1891) 407; *C.-Bl.* **1891**, I. 696) erhält $VOCl_3$ durch Einw. von Cl auf ein calziniertes Gemenge von Vanadinit, Kienruß und Oel. (Näheres s. S. 80). — 4. Nach MATIGNON u. BOURION (*Compt. rend.* **138**, (1904) 631; *Chem.-Ztg.* **29**, (1905) 780) erhält man $VOCl_3$ leicht durch Einw. von S_2Cl_2-Dämpfen auf gepulvertes V_2O_5. Die Rk. beginnt schon bei gewöhnlicher Temp. und wird durch mäßiges Erwärmen beendet. — 5. Nach: $V_2O_5 + 6HCl \leftrightarrows 2VOCl_3 + 3H_2O$ erhält man bei der Einw. von gasförmigem HCl auf V_2O_5 bei 60 bis 80° reines gelbes $VOCl_3$, wenn man durch Beimengung von P_2O_5 zum V_2O_5 dafür sorgt, daß das bei der Rk. gebildete W. gebunden wird. F. EPHRAIM (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 66; *C.-Bl.* **1903**, I. 1401); siehe dazu: ŠAFAŘIK (*Sitz.-Ber. Akad. Berlin* **47**, (1863) II. 252); SMITH u. HIBBS (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 41). — 6. Lsgg. von $VOCl_3$ erhält man: bei der Einw. von konz. HCl auf V_2O_5, EPHRAIM; bei der Einw. einer Lsg. von HCl in Eisessig, Ae. oder A. auf V_2O_5 oder NH_4VO_3, KOPPEL u. KAUFMANN (*Z. anorg. Chem.* **45**, (1905) 355). —

Klare, leichtbewegliche, ŠAFAŘIK, hellgelbe, BERZELIUS, ROSCOE, Fl. vom spez. Gew. 1.764 bei 20°, ŠAFAŘIK, 1.854 bei 18°, L'HÔTE, 1.865 bei 0°, 1.631 beim Siedep., THORPE, vom spez. Gew. 1.841 (bei 14.5°), 1.836 (bei 17.5°), 1.828 (bei 24°), ROSCOE. Bleibt noch bei —15° flüssig. ROSCOE. — Siedet über 100°, BERZELIUS, bei 127°; ŠAFAŘIK, bei 126.7° bei 767 mm Druck, ROSCOE, bei 126.5°, L'HÔTE, 127.19°, THORPE (*J. Chem. Soc.* **37**, (1880) 348). — Der Dampf ist grüngelb, JOHNSTON, wie Chlor, ŠAFAŘIK. Dampfdichte bei 227° bestimmt = 6.41, ŠAFAŘIK, bei 186° = 6.108, ROSCOE, 8.064 im Mittel von 3 Bestimmungen [bei welcher Temp.?], THORPE (*Chem. N.* **24**, (1871) 287; *J. B.* **1871**, 57). Berechnet: 6.00. — Läßt sich mit Kalium, BERZELIUS, oder mit Natrium, ROSCOE, kochen, ohne zersetzt zu werden und wird auch durch schwere Metalle nicht angegriffen; aber stärker erhitztes K verbrennt im Dampfe des $VOCl_3$ unter B. von KCl. BERZELIUS. Leitet man den Dampf mittels H über erhitztes Na, so bildet sich eine dicke Kruste von Na_2O (?); bei Anwendung von Mg entsteht unter heftiger Rk. ein dunkles Pulver, welches $MgCl_2$ und MgO enthält. H zersetzt den Dampf bei Rotglut unter B. von V_2O_3, von festen Oxychloriden und wenig einer dunkelroten Fl. (I, C). Mit H gemengtes $VOCl_3$ bildet CO_2, wenn es über glühende Kohle und über Kupferdrehspäne geleitet wird. ROSCOE. Siehe auch II A, B, C. — Stößt an feuchter Luft dicke gelbrote (zinnoberrote, ŠAFAŘIK) Nebel von Vanadinpentoxyd aus, und zerfließt schnell zu einer dicken, roten Fl., die mit festem Vanadinpentoxyd bedeckt ist. Mit wenig W. gemischt, wird es dick und blutrot durch abgeschiedenes Vanadinpentoxydhydrat, BERZELIUS, und beim Erhitzen schön blau. Mehr W. bildet eine klare, blaßgelbe Lsg. vom Geschmack des $FeCl_3$ die sich in einigen Tagen, schneller beim Erwärmen, unter Entw. von Cl und Bildung von Vanadylchlorid erst grün, dann blau färbt, und Au löst. BERZELIUS. Die blaßgelbe Lsg. hinterläßt beim Eindampfen, ohne blau zu werden, rotes Vanadinpentoxydhydrat. ŠAFAŘIK. — Gibt mit abs. A. ein klares rotes Gemisch, welches sich jedoch noch schneller als die wss. Lsg., unter B. von Aethylchlorid, erst grün, dann blau färbt. BERZELIUS. Erwärmt sich schwach mit Ae. und wird dunkelbraun; 2- bis 3-stündiges Erhitzen auf 60 bis 70° liefert dann $VOCl_3,(C_2H_5)_2O$. BEDSON (*Ann. Chem. Pharm.* **180**, (1876) 235). — Die Lsg. von $VOCl_3$ in konz. HCl ist braun, EPHRAIM, die in Eisessig, A. oder Ae. schwarzrot, KOPPEL u. KAUFMANN [s. oben (6)]. — Ueber die Leitfähigkeit der wss. Lsgg. von $VOCl_3$ s. A. AGAFONOFF (*J. russ. phys.-chem. Ges.* **35**, (1903) 649; *C.-Bl.* **1903**, II. 1269).

Wird die alkoholische Lsg. von $VOCl_3$ mit Pyridinchlorid versetzt und im Exsikkator verdunstet, so erhält man braune grünschillernde Nädelchen von $VOCl_3,C_5H_5N,HCl,C_2H_5OH$ oder lange braune Nadeln von $VOCl_3,C_5H_5N,HCl$. KOPPEL u. KAUFMANN (*Z. anorg. Chem.* **45**, (1905) 355).

$VOCl_3$ verschluckt trockenes NH_3 rasch unter starker Wärmeentwicklung und verwandelt sich in eine weiße, nicht kristallinische Masse, welche durch die erzeugte Hitze zum Teil sublimiert. Sie zersetzt sich noch unter der Glühhitze, in einem Strom von NH_3 erwärmt, unter B. von Vanadinnitrid. UHRLAUB. ROSCOE. —

			BERZELIUS.	ŠAFAŘIK (Mittel)	ROSCOE (Mittel)
V	51.2	29.50	30.03	29.52	29.58
O	16.00	9.22			
3Cl	106.36	61.28	61.15	61.42	61.27
$VOCl_3$	173.55	100.00			

Durch Fehlrechnung glaubt BERZELIUS nur 57.64% Cl gefunden zu haben. S. M. JÖRGENSEN.

III. *Vanadylchlorid mit Chlorwasserstoffsäure* (?). — a) Wird V_2O_5 mit konz. HCl erhitzt, so löst es sich als Dioxyd unter Entw. von Cl; um auch den ungelösten Teil des V_2O_5 in V_2O_4 zu verwandeln und zu lösen, digeriert man mit V_2O_3, mit A. oder H_2S. Wird die blaue, bei Anwendung von H_2S vom S abfiltrierte Lsg. verdunstet, so hinterbleibt ein blauer Sirup, der nichts Kristallinisches zeigt, BERZELIUS, beim Eintrocknen auf dem Wasserbade ein brauner, amorpher, zerfließlicher Sirup, in W. mit blauer, in absol. A. oder rauchender HCl mit brauner Farbe löslich. Letztere Lsgg. werden mit einigen Tropfen luftfreien W. blau. CROW (*J. Chem. Soc.* **30**, (1876) 457). Beim Eintrocknen in der Wärme [vielleicht über 100°] hinterläßt der blaue Sirup einen braunen, teilweise unl. Rückstand, die Lsg. ist aber nun frei von überschüssiger Säure. BERZELIUS. — Nach GUYARD (*Bull. Soc. Chim.* [2] **25**, (1876) 58 u. 351) hinterläßt der blaue Sirup bei 100° einen zerfließlichen, jedoch in W. faßt unlöslichen, nach Zusatz einiger Tropfen HCl mit blauer Farbe l. Rückstand, welcher einen Teil des V als V_2O_5 enthält. Gießt man in die blaue Lsg. verd. $CoCl_2$, so erscheint die Mischung feuerfarben. GUYARD. — Wirkung auf salzs. Anilin (69). — b) Das durch Glühen von NH_4VO_3 bei Luftabschluß erhaltene V_2O_4 (s. S. 76), in heißer konz. HCl bis zur Sättigung gelöst, liefert eine dunkelbraune Lsg., die bei freiwilligem Verdunsten nicht eintrocknet, sondern eine schwarze, nicht zähe Fl. liefert, mit W. zur durchsichtigen braunen Fl. mischbar, welche beim Abdampfen in der Wärme allmählich blau wird. Auch die konz. Lsg. wird bei Zusatz von H_2SO_4 ohne alle Gasentwicklung oder Fllg. augenblicklich blau. BERZELIUS. Ueber die Einw. von HCl auf V_2O_5 siehe noch: DITTE (*Compt. rend.* **102**, (1886) 1310; *J. B.* **1886**, 474), E. F. SMITH u. HIBBS (*Z. anorg. Chem.* **7** (1894) 41) und F. EPHRAIM (s. S. 121).

			CROW.	
$2VO_2$	166.4	45.43	45.30	45.26
4HCl	145.84	39.82	38.31	38.32
$3H_2O$	54.04	14.75	—	—
$2VO_2,4HCl,3H_2O$	366.28	100.00		

V_2O_5, in HCl erhitzt, liefert eine flüchtige, klebrig dicke, dunkelrote Fl. V_2O_3 scheint ganz dasselbe Produkt zu liefern. ŠAFAŘIK (*Sitz.-Ber. Akad. Wien* **47**, (1863) II, 252). Die dunkelrote Fl. ist identisch mit dem Reaktionsprodukt von $VOCl_3$ und H_2O. EPHRAIM (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 66).

IV. *Vanadinsulfochlorid.* — Läßt man auf V_2S_3 zuerst in der Kälte, dann unter mäßigem Erwärmen ganz trockenes Cl einwirken, so destilliert eine dunkelrotbraune Fl., die in der mit Eis und Kochsalz gekühlten Vorlage zu braunen, grünschillernden Kristallen erstarrt, nachdem das darin gelöste Cl durch einen Strom von CO_2 vertrieben ist. Die Kristalle schmelzen bei wenig erhöhter Temp. und zersetzen sich an der Luft sofort unter Abgabe von S_2Cl_2. Die Zusammensetzung der Kristalle ist $V_2S_3Cl_7$; sie scheinen ein Additionsprodukt von S_2Cl_2 an $VSCl_3$ zu sein: $2V_2S_3Cl_7 = (VSCl_3)_4,S_2Cl_2$.

In freiem Zustande konnte $VSCl_3$ nicht erhalten werden. Löst man $4VSCl_3,S_2Cl_2$ in wasserfreiem Ae., so erhält man nach einigen Tagen aus der braunen Lsg. große braune Tafeln mit grünem Oberflächenschimmer,

die leicht an der Luft zerfließen und die Zusammensetzung $V_2S_3Cl_7,(C_2H_5)_2O$ haben. KOPPEL u. KAUFMANN (*Z. anorg. Chem.* **45**, (1905) 357).

			KOPPEL u. KAUFMANN.
2V	102.4	22.92	22.0—22.7
3S	96.18	21.53	21.0—21.0
7Cl	248.17	55.55	55.7—55.3
$V_2S_3Cl_7$	446.75	100.00	

Vanadin und Brom.

A. *Vanadibromid*, VBr_3 (*Vanadintribromid*). a) *Wasserfreies.* — 1. Man leitet trockenen und luftfreien Bromdampf über rotglühendes Vanadinnitrid, VN, bis letzteres vollständig verflüchtigt ist und verdrängt den Br-Dampf durch trockenes CO_2. — 2. Bildet sich auch, wenn man Br über ein glühendes Gemenge von V_2O_3 und Kohle leitet. Zuerst entsteht $VOBr_3$, dann $VOBr_2$, schließlich VBr_3, die festen Bromide verstopfen aber bald das Rohr. — Schwarzgraues, amorphes, undurchsichtiges Sublimat. — Sehr unbeständig, gibt schon bei gewöhnlicher Temp. Br ab. An trockener Luft gelinde erhitzt, wird es zu V_2O_5. — Zerfließt an feuchter Luft rasch zu einer braunen Fl., die durch Zusatz von etwas HCl, unter B. eines Vanadylsalzes, schön grün wird. ROSCOE (*Ann. Chem. Pharm. Suppl.* **8**, (1872) 99).

				ROSCOE.	
V	51.2	17.59	18.46	18.80	18.52
3Br	239.88	82.41	81.21	80.58	80.78
VBr_3	291.08	100.00	99.67	99.38	99.30

Es gelingt nicht, ein höheres Bromid darzustellen. Die überdestillierte Fl. geht beim Siedep. des Br vollständig über und hinterläßt nur eine geringe Spur von VBr_3. ROSCOE — Ueber ein Vanadylantimonbromid der Zusammensetzung $VBr_4,SbBr_3,7H_2O$ dargestellt von WEINLAND u. FEIGE (*Ber.* **36**, (1903) 260) siehe bei Antimon.

b) *Mit 6 Mol. H_2O.* — 1. Man löst $V(OH)_3$ bei völligem Ausschluß von Luft in HBr und bringt die Lsg. durch Eindunsten im Vakuum zur Kristallisation. J. LOCKE u. G. H. EDWARDS (*Ann. Chem. J.* **20**, (1898) 594; *C.-Bl.* **1898**, II. 627). — 2. Man löst V_2O_5 in konz. HBr und reduziert die Lsg. durch den elektrischen Strom (s. bei $VCl_3,6H_2O$, S. 118) bis sie rein grün geworden ist. Zu der nötigenfalls konzentrierten Lsg. fügt man dann starke HBr hinzu und läßt im Exsikkator über CaO und H_2SO_4 kristallisieren. PICCINI u. BRIZZI (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 398). — Grünes, hygroskopisches, kristallinisches Pulver, ll. in W., A. u. Ae. Die Farbe der wss. Lsgg. ist je nach der Konzentration braun bis gelb; die sauren Lsgg. sind grün, werden aber an der Luft allmählich blau. Die alkoholischen Lsgg. sind grün. Aus der wss. Lsg. fällt Tl_2SO_4 das Brom vollständig aus; wird durch W. hydrolysiert. PICCINI u. BRIZZI. LOCKE u. EDWARDS.

			PICCINI u. BRIZZI.	
V	51.2	12.83	12.30	12.71
3Br	239.88	60.09	60.81	
$6H_2O$	108.09	27.08		
$VBr_3,6H_2O$	399.17	100.00		

B. *Vanadinoxybromide.* a) $VOBr_2$. — Das $VOBr_3$ wird auf 180° erhitzt, bei welcher Temperatur es plötzlich in $VOBr_2$ und Br zerfällt. — Braungelbes, ockerähnliches Pulver, das beim Erhitzen an der Luft alles Br verliert und in V_2O_5 übergeht. — Zerfließt rasch an der Luft und bildet mit W. eine blaue Lsg. von Vanadylsalz. ROSCOE.

			Roscoe.	
V	51.2	22.54	23.40	21.50
2Br	159.92	70.41	71.75	70.11
O	16.00	7.05		
$VOBr_2$	227.12	100.00		

b) $VOBr_3$. — Leitet man reinen trocknen Br-Dampf über rotglühendes V_2O_3, so entstehen dichte gelbweiße Dämpfe dieser Verb., welche sich zur dunkelroten Fl. verdichten und durch Rektifikation im luftverdünnten Raum von Br zu befreien sind. Das Br entweicht vollständig unter 45° bei 100 mm Quecksilberdruck. — Dunkelrote Fl., etwas durchsichtiger und röter als Br. Spez. Gew. 2.9673 bei 0°, 2.9325 bei 14.5°. Destilliert vollständig bei 130 bis 136°. — Zerfällt in der Kälte langsam, bei 180° plötzlich in $VOBr_2$ und Br. — Sehr hygroskopisch und zersetzt sich rasch in feuchter Luft. Roscoe.

				Roscoe.	
V	51.2	16.67	16.52	16.87	16.62
3Br	239 88	78 12	79.62	79.10	80.48
O	16.00	5.21			
$VOBr_3$	307.08	100.00			

Es gibt wahrscheinlich noch mehrere Oxybromide: So beschreibt Šafařik (*Sitz.-Ber. Akad. Wien.* **33**, (1858) 14) prachtvolle, lange, kaum durchsichtige Nadeln von tiefgrünbrauner Körperfarbe und metallisch diamantartigem blauen Farbenschiller, sehr zerfließlich, leicht, anscheinend vor dem Schmelzen, flüchtig. Sie wurden von Šafařik (*Sitz.-Ber. Akad. Wien.* **47**, (1863) II. 251) durch Erhitzen des bei Reduktion von V_2O_5 mit Na gebildeten Oxydgemenges in Br-Dampf dargestellt. Bei der Darstellung von VBr_3 nach Methode 2 (s. S. 123) erhielt Šafařik ein teils lockeres, teils festes, seidenartiges, dunkelbraunes, kristallinisches Sublimat, an der Luft schnell zu einer braunen, dann dunkelblauen Fl. zerfließend, mit 67.5 bis 68.7% Br, folglich bromärmer als $VOBr_2$ (ber. für $V_2O_3Br_4$: 68.02% Br).

C. *Vanadyloxyd mit Bromwasserstoffsäure* (?) — 1. Die blaue Lsg. des geglühten VO_2 in wss. HBr wird beim freiwilligen Verdunsten grün. Sie trocknet im Vakuum zu einem blauen Gummi ein, welches bei gelindem Erhitzen violettbraun wird, sich aber noch fast völlig in W. löst. A fällt aus der sirupdicken wss. Lsg. die Verb. als Gallerte, welche beim Verdunsten des A sich wieder löst. Berzelius. — 2. Man behandelt V_2O_5 mit Br, W. und einem A., wobei heftige Einw. stattfindet, und sich bei Anwendung von Methylalkohol reichliche, die Augen heftig angreifende bromhaltige organische Dämpfe entwickeln. Die Fl. läßt sich nur unter 80° ohne Zersetzung zur Trocknis bringen. — Sonst der entsprechenden Cl-Verb. ganz ähnlich. (Vgl. S. 122.) Guyard (*Bull. Soc. Chim.* [2] **25**, (1876) 351). — Nach Ditte (*Compt. rend.* **102**, (1886) 1310; *J. B.* **1886**, 463) hinterläßt die grünlichblaue Fl., die man durch Einw. von HBr auf V_2O_5 erhält, beim Verdunsten im Vakuum über KOH sehr zerfließliche Kristalle der Zusammensetzung $V_2O_3Br_2,2HBr,7H_2O$, deren Lsg. sich gegen NH_3 wie die der analogen Jodwasserstoffverbindung (s. S. 125) verhält.

Vanadin und Jod.

A. *Vanadijodid* (*Vanadintrijodid*). VJ_3. a) *Wasserfreies.* — Weder in der Kälte noch bei höherer Temp. wirkt Jod auf Vanadinnitrid oder V_2O_3 ein. Roscoe (*Ann. Chem. Pharm. Suppl.* **8**, (1872) 101). —

b) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Man löst V_2O_5 in wss. HJ und reduziert die konz. Lsg. durch Elektrolyse (wie bei der Darst. der analogen Cl- und Br-Verbb.) bis sie rein grün geworden ist, versetzt sie dann mit rauchender HJ und läßt sie über CaO und H_2SO_4 im Exsikkator verdampfen unter gleichzeitiger Kühlung auf 0°. Man kann die Verbindung auch kristallinisch erhalten, wenn man die Lsg. mittels gasförmigen HJ ausfällt. — Kleine, grüne, nadelförmige Kristalle. Zerfließen an der Luft zu einer braunen Fl. L. in A. Die wss. Lsgg. geben mit Tl_2SO_4 einen Nd. von TlJ, die filtrierte Fl. gibt mit $AgNO_3$ nur eine leichte Trübung. — Wenn die Verdampfung der Lsg. nicht bei niedriger, sondern bei gewöhnlicher Temp. stattfindet, erhält man einen braunen Rkstd. Piccini u. Brizzi (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 399).

			Piccini u. Brizzi.
V	51.2	9.48	9.37
3J	380.55	70.49	70.32
$6H_2O$	108.09	20.03	—
$VJ_3,6H_2O$	539.84	100.00	

B. *Vanadyljodid.* — Jod, auch längere Zeit mit V_2O_5, W. und A. digeriert, wirkt auf dasselbe nicht ein. Guyard (*Bull. Soc. Chim.* [2] **25**, (1875) 351). — Die blaue Lsg. des Vanadylhydroxydes in wss. HJ färbt sich an der Luft bald grün und hinterläßt bei freiwilligem Verdunsten eine braune, halbflüssige Masse, in W. mit schwarzbrauner Farbe l., mit konz. H_2SO_4 Joddampf entwickelnd. Berzelius. Das trockene Salz ist dunkelgrün, fast schwarz und zersetzt sich leicht. Guyard. — Dampft man die grünlichblaue Lsg. von V_2O_5 in wss. HJ, nachdem man das ausgeschiedene Jod durch Silberpulver entfernt hat, im Vakuum ein, so wird sie dunkelbraun und scheidet schließlich eine strahlige, fast schwarze zerfließliche Masse von der Zusammensetzung $2V_2O_3J_2,6HJ,20H_2O$ aus. Läßt man diese einige Tage im Exsikkator stehen, so verliert sie HJ, raucht nicht mehr an der Luft und entspricht dann der Formel $V_2O_2J_2,2HJ,8H_2O$. Aus der Lsg. dieses Stoffes scheidet NH_3 einen dunkelgrünen Nd. ab, der nach dem Auswaschen und umkristallisieren aus W. die Zusammensetzung $2(NH_4)_2O,V_2O_4$ hat (s. S. 93). Ditte (*Compt. rend.* **102**, (1886) 1310; *J. B.* **1886**, 463).

C. *Vanadiumjodat.* (*Vanadiumjodsäure*). a) $V_2O_5,J_2O_5,5H_2O$. — Bildet sich beim Erhitzen von V_2O_5 mit einer konz. Jodsäurelösung in perlmutterglänzenden schillernden Blättchen, welche bei 150° 4 Mol. W. verlieren und dann lebhaft rot werden. Stärker erhitzt, zersetzen sie sich unter Entw. von O und J-Dämpfen. Ditte (*Compt. rend.* **102**, (1886) 757; *J. B.* **1886**, 459). — b) $2V_2O_5,3J_2O_5,18H_2O$. — Scheidet sich aus der Mutterlauge von a) beim Konzentrieren in goldgelben, perlmutterglänzenden Blättchen aus. Ditte.

D. *Ammoniumvanadiumjodat.* $3(NH_4)_2O,2V_2O_5,5J_2O_5,20H_2O$. — Kristallisiert aus der Lsg. von V_2O_5 in saurem Ammoniumjodat in kleinen, durchsichtigen, abgeplatteten, kurzen, schwach orangegelbem Prismen. Ditte (*Compt. rend.* **102**, (1886) 1019, 1105; *J. B.* **1886**, 462).

Vanadin und Phosphor.

A. *Phosphorvanadin.* — Beim Weißglühen des Vanadylphosphates mit wenig Zucker in einer Retorte, oder für sich im Kohlentiegel erhält man eine graue poröse Masse, die sich zusammendrücken läßt und dabei Farbe und Glanz des Graphits annimmt. Berzelius.

B. *Vanadiphosphat.* — Wurde von E. Petersen (*Ber.* **21**, (1888) 3258) dargestellt, aber nicht analysiert. Hellgrüner, luftbeständiger Nd., lösl. in HCl unlöslich in Essigsäure.

C. *Vanadylphosphat.* — Die blaue Lsg. des VO_2 in etwas überschüssiger H_3PO_4 liefert beim Verdunsten unter 50° kleine blaue Kristalle, die sich von der farblosen, aus H_3PO_4 bestehenden Mutterlauge durch Abgießen und Waschen mit A. befreien lassen. Sie hinterlassen beim Erhitzen das wasserfreie Salz als weiße, aufgeblähte, dem gebrannten Alaun ähnliche Masse, welche, gleich den Kristallen, an der Luft schnell zu einem dicken Sirup zerfließt. Wird die Masse der Weißglühhitze ausgesetzt, so sintert sie unter vollständigem Schmelzen zu einer schwarzen, nicht mehr in W. l. Masse (von Vanadylpyrophosphat? Gmelin) zusammen. — Die Kristalle zerfließen schnell an der Luft. — Fällt man ihre konz. Lsg. durch wasserfreien A., und wäscht den entstandenen gallertartigen, graublauen, nach dem Trocknen fast weißen Nd. mit A., so erhält man ein wahrscheinlich *basisches*, nur teilweise in W. l. Salz. Berzelius.

D. *Vanadiumphosphate und Vanadiumvanadylphosphate.* A) *Vanadiumphosphate.* — Die Verbindungen zwischen P_2O_5 und V_2O_5, die sog. *Phosphorvanadinsäure und ihre Salze*, lassen sich in zwei Gruppen, in Luteoverbindungen und in Purpureoverbindungen einteilen, C. Friedheim (*Ber.* **23**, (1890) 1530, 2600; *Z. anorg. Chem.* **2**, (1892) 318; **5**, (1894) 437). — Erstere sind gelbgefärbte, körnige, undeutlich kristallinische Stoffe; die Alkaliverbindungen sind in W. meist wenig und nur unter Zersetzung löslich. — Sie entstehen nach den Versuchen von Berzelius (s. unten), W. Gibbs (*Proc. Am. Acad.* **21**, (1885—1886) 50; *J. B.* **1885**, 527), Ditte (*Compt.

rend. **102**, (1886) 757, 1019 u. 1105; *J. B.* **1886**, 457, 461) und FRIEDHEIM 1) aus H_3PO_4 und V_2O_5, 2) aus Phosphaten und Vanadaten bei Anwesenheit kleiner Mengen von Säure, 3) aus Phosphaten und V_2O_5, 4) aus Vanadaten und H_3PO_4, wenn beinahe auf Siedetemp. erwärmt, bzw. die entstandene Lsg. eingedampft wird. — Die Purpureoverbb. sind tief dunkelrot gefärbt; sie bilden l. gut kristallisierende, aus W. umkristallisierbare Alkalisalze und entstehen, wenn man 1) V_2O_5 in Alkaliphosphaten löst oder 2) H_3PO_4 zu Alkalivanadaten setzt, es jedoch vermeidet, die Lsgg. auf höhere Temp. zu erhitzen. Man wendet am besten zu ihrer Darst. konz. Lsgg. an. Mit Luteoverbindungen verunreinigt werden die Purpureoverbb. aus den tiefroten durch Zersetzung der ersteren entstehenden Lsgg. gebildet.

Die Luteoverbb. sind nach FRIEDHEIM Vanadiumphosphate d. h. Verbb., in denen das Vanadinpentoxyd der stärkeren Phosphorsäure gegenüber als Basis fungiert, also:

$O{=}P\begin{cases}-O\text{-}VO_2\\-OH\\-OH\end{cases}$	$O{=}P\begin{cases}-O\text{-}VO_2\\-OR\\-OH\end{cases}$	$O{=}P\begin{cases}-O\text{-}VO_2\\-O\text{-}VO_2\\-OR\end{cases}$ (R = K oder NH_4)
Vanadiumphosphat	Alkalivanadiumphosphat	Alkalidivanadiumphosphat.

Die Purpureoverbb. dagegen betrachtet FRIEDHEIM als saure Vanadate, in welchen ein Teil des V_2O_5 durch P_2O_5 isomorph vertreten ist.

B. *Vanadylvanadiumphosphate.* — Sie entstehen beim Kochen einer Mischung von VO_2 und V_2O_5 mit Alkaliphosphaten, oder beim Schmelzen des Oxydgemenges, welches durch Erhitzen von NH_4VO_3 (bei Luftabschluß) entsteht mit Alkaliphosphaten. Sie kristallisieren oft sehr schön und sind meist grün gefärbt.

I. *Orthophosphate.* a) *Luteovanadiumphosphate.* α) $V_2O_5,P_2O_5,2H_2O + 9$ aq (*Luteovanadiumphosphat*). — Wird durch Anrühren von geröstetem V_2O_5 mit sirupöser H_3PO_4 und zwölfstündiges Stehen oder kurzes Erhitzen des Breies in goldgelben, durch W. in Lsg. gehenden Flittern und beim Verdunsten dieser gelben Fl. im Vakuum und Trocknen auf verglühtem Porzellan rein erhalten. FRIEDHEIM u. SZAMATÓLSKI (*Ber.* **23**, (1890) 1531). S. auch M. SZAMATÓLSKI. (*Ueber die sog. Phosphorvanadinsäure u. deren Verbb. Inaug.-Diss.* Berlin **1890**.) — Ueber die Konstitution s. oben.

		SZAMATOLSKI.	
V_2O_5	34.92	34.72	34.48
P_2O_5	27.18	21.86	27.11
H_2O	37.90	38.10	37.90
$V_2O_5,P_2O_5,11H_2O$	100.00	99.68	99.89

Die gelben Phosphorvanadinsäuren $V_2O_5.P_2O_5,14H_2O$ und $2V_2O_5,3P_2O_5,9H_2O$ von DITTE (*Compt. rend.* **102**, (1886) 757; *J. B.* **1886**, 457), und $6V_2O_5,7P_2O_5,3H_2O,34$ aq von GIBBS (*Ann. Chem. J.* **7**, (1885) 209; *J. B.* **1885**, 527) konnte FRIEDHEIM nicht erhalten; die Angaben DITTE's u. GIBBS' sind wahrscheinlich durch mangelhafte analytische Methoden oder durch mangelhafte Reinigung des Materials bedingt. — Dampft man die Lsg. von C in HNO_3 ab, bis sie rot geworden ist und Dämpfe von HNO_3 entwickelt so entsteht beim langsamen Erkalten eine aus feinen Kristallkörnern bestehende zitrongelbe Rinde. Die farblose Mutterlauge liefert beim Abdampfen noch etwas von dieser Verbindung. Man befreit sie durch Abspülen mit kaltem W. von anhängender HNO_3. Sie färbt sich, wenn man ihr Kristallwasser durch Erhitzen austreibt, strohgelb. Sie löst sich sehr langsam, mit citrongelber Farbe, in Wasser. BERZELIUS. —

β) $(NH_4)_2O,V_2O_5,P_2O_5$ mit 1 oder 3 Mol. H_2O (*Luteoammoniumvanadiumphosphat*). — Bildet sich beim Verdampfen einer Lsg. von NH_4VO_3, die mit der fünf- bis sechsfachen Menge des sich aus obiger Formel ergebenden Phosphorsäuregehaltes in Gestalt von Ammoniumphosphat und wenig HNO_3 versetzt worden ist. — Hellgelbe, körnige Kristalle oder gelbe kristallinische Masse. GIBBS. FRIEDHEIM. — In W. mit gelber Farbe schw

die Farbe der Lsg. geht beim Erwärmen unter Zersetzung durch Orange in Dunkelrot über. Ba-, Pb-, Ag- und Hg-Salze fällen aus der wss. Lsg. Gemenge von Phosphaten und Vanadaten. FRIEDHEIM. — Von FRIEDHEIM wurde auch das Hydrat $(NH_4)_2O,V_2O_5,P_2O_5,3H_2O$ erhalten.

		Szamatolski.	
$(NH_4)_2O$	12.09	11.88	11.91
V_2O_5	42.38	42.44	42.55
P_2O_5	32.99	32.95	32.66
H_2O	12.54	12.77	12.81
$(NH_4)_2O,V_2O_5,P_2O_5,3H_2O$	100.00	100.04	99.93

			Gibbs (Mittel)
$(NH_4)_2O$	52	13.17	13.28
V_2O_5	182.6	46.27	46.14
P_2O_5	142	35.99	35.67
H_2O	18	4.57	4.91
$(NH_4)_2O,V_2O_5,P_2O_5,H_2O$	394.6	100.00	

γ) $(NH_4)_2O,2V_2O_5,P_2O_5,7H_2O$ (*Luteoammoniumdivanadiumphosphat*). — Bildet sich aus einer mit verd. H_3PO_4 versetzten Lsg. von NH_4VO_3 als gelbes oder gelbrotes körniges Salz. — In wenig W. ohne Zersetzung löslich. GIBBS, FRIEDHEIM.

		Szamatolski.			Gibbs.
$(NH_4)_2O$	7.59	7.62	7.21		7.67
V_2O_5	53.28	54.49	54.65		53.40
P_2O_5	20.74	18.08	18.34	18.53	20.98 (Diff.)
H_2O	18.39	20.02	20.12		17.95
$(NH_4)_2O,2V_2O_5,P_2O_5,7H_2O$	100.00	100.21	100.32		

Die Verbindung kann infolge der großen Löslichkeit kaum rein dargestellt werden. SZAMATOLSKI.

Beim Eindampfen der Mutterlauge seines roten Salzes $3(NH_4)_2O,4V_2O_5,P_2O_5,16H_2O$ (s. unten bei b) erhielt DITTE (*Compt. rend.* **102**, (1886) 1019; *J. B.* **1886**, 461) gelbgrünliche, sechsseitige Prismen angeblich von der Zusammensetzung $5(NH_4)_2O,2VO_5,4P_2O_5,24H_2O$, ferner beim Auflösen des gelben Ammoniumtrivanadates in einer heißen Lsg. von Ammoniumphosphat glänzende zitronengelbe Blättchen der Zusammensetzung $5(NH_4)_2O,2P_2O_5,3V_2O_5,24H_2O$. Es ist indes nach FRIEDHEIM sehr zweifelhaft, ob diese Salze rein waren und richtig analysiert wurden.

b) *Purpureoverbindung.* $7(NH_4)_2O,12V_2O_5,P_2O_5,2H_2O + 24$ aq (*Purpureoammoniumphosphorvanadat*). — Entsteht durch Lösen von V_2O_5 in einer warmen Lsg. von Ammoniumphosphat (über andere Bildungsweisen s. oben). — Im auffallenden Licht schwarze, im dunkelscheinenden granatrote abgestumpfte Oktaeder, zerrieben rotes Pulver. In W. ziemlich ll. und daraus bei 50 bis 60° umkristallisierbar. Schwermetallsalzlsgg. geben nicht einheitliche Ndd. SS. und Alkalien bewirken tiefgehende Zersetzung: es werden die beiden Säuren abgespalten bzw. deren Alkaliverbindungen gebildet. FRIEDHEIM u. SZAMATÓLSKI (*Ber.* **23**, (1890) 1530) und SZAMATÓLSKI (*Inaug.-Diss. Berlin* **1890**).

		Szamatolski.	
$(NH_4)_2O$	11.51	11.69	11.70
V_2O_5	69.21	69.36	69.37
P_2O_5	4.49	4.30	4.52
H_2O	14.79	14.45	14.57
$(NH_4)_2O,12V_2O_5,P_2O_5,20H_2O$	100.00	99.80	100.16

Mit dem Purpureo-Ammoniumsalz identisch ist das Salz $3(NH_4)_2O,P_2O_5,4V_2O_5,16H_2O$, das DITTE (*Compt. rend.* **102**, (1886) 1019) durch Auflösen von V_2O_3 in einer heißen Lsg. von Ammoniumphosphat erhielt. FRIEDHEIM. — Die rote Säure $20V_2O_4,P_2O_5,6H_2O + 53$ aq. von GIBBS ist nach FRIEDHEIM identisch mit dem Purpureo-Ammoniumphosphorvanadat.

Durch Auflösen von V_2O_5 in H_3PO_4 erhält man eine rote Lsg., die beim Abdampfen eine rote zerfließliche Masse gibt. BERZELIUS.

II. *Pyrophosphat* (?). — Glasige Phosphorsäure nimmt beim Schmelzen sehr viel V_2O_5 auf, ein blaßgelbes, in W. völlig l. Glas bildend. Enthält das V_2O_5 Spuren von VO_2, so ist das Glas urangrün. GUYARD (*Bull. Soc. Chim.* [2] **25**, (1876) 354).

III. *Ammoniumvanadylvanadiumphosphate.* α) $7(NH_4)_2O,VO_2,18V_2O_5,2P_2O_5,50H_2O$. — Schöne tiefgrüne prismatische Kristalle, in heißem W. mit tiefroter Farbe l. Wird erhalten bei der Einw. von VO_2 auf Ammonium-[illegible]iumphosphat in salzs. Lsg. W. GIBBS (*Am. Chem. J.* **7**, (1885) 220).

			Gibbs.
$7(NH_4)_2O$	364	7.39	7.59
VO_2	83	1.69	1.68 1.74
$18V_2O_5$	3294	66.88	67.08
$2P_2O_5$	284	5.77	5.51
$50H_2O$	900	18.27	18.13
$7(NH_4)_2O,VO_2,18V_2O_5,2P_2O_5,50H_2O$	4925	100.00	

β) $7(NH_4)_2O,16VO_2,6V_2O_5,14P_2O_5,67H_2O$. — Eine Lsg. von NH_4VO_3 oder $(NH_4)_2O,2V_2O_5$ mit einer Lsg. von Ammoniumorthophosphat in großem Ueberschuß gekocht und dann mit einer Lsg von VO_2 in HCl versetzt, scheidet schwarze oder tiefgrüne Kristalle ab. — Ll. in heißem Wasser. W. Gibbs.

			Gibbs.
$7(NH_4)_2O$	364	6.08	6.12 6.13
$16VO_2$	1333	22.26	22.31 22.19
$6V_2O_5$	1096	18.30	18.38 18.75
$14P_2O_5$	1988	33.21	33.06 (Diff.)
$67H_2O$	1206	20.15	20.01
$7(NH_4)_2O,16VO_2,6V_2O_5,14P_2O_5,67H_2O$	5987	100.00	

γ) $5(NH_4)_2O,11VO_2,5V_2O_5,10P_2O_5,41H_2O$. — Entsteht durch Zersetzung der heißen Lsg. von β). — Olivengrüne Kristalle. W. Gibbs (*Am. Chem. J.* **7**, (1885) 225).

			Gibbs.
$5(NH_4)_2O$	260	6.12	6.20
$11VO_2$	916	21.57	21.21
$5V_2O_5$	913	21.49	21.22
$10P_2O_5$	1420	33.44	33.89 (Diff.)
$41H_2O$	738	17.38	17.48
$5(NH_4)_2O,11VO_2,5V_2O_5,10P_2O_5,41H_2O$	4247	100.00	

Vanadin und Bor.

A. *Vanadylborat.* — Vanadylsulfat gibt mit Borax einen grauweißen Nd., in W. unl., in wäßriger Borsäure mit blauer Farbe l., die an der Luft in Grün übergeht. Berzelius.

Leitet man durch wäßriges Vanadyltetraborat H_2S, so entsteht eine klare, dunkelgelbbraune Lsg., aus welcher wenig H_2SO_4 das Vanadinoxysulfid unter Entfärbung der Fl. fällt. Sie färbt sich an der Luft immer heller ins Grüne und hinterläßt beim Eindampfen ein dunkelgrünes Gemenge von grünem Oxyd des Vanadins, S, und kristallisiertem $B(OH)_3$. Berzelius.

B. *Vanadiumborat.* — Durch Zusammenschmelzen der beiden Säuren entsteht ein blaßgelbes oder (bei Gegenwart von VO_2? vgl. Vanadiumpyrophosphat) grünes Glas, welches in W. l. ist und daraus unter Umständen kristallisiert; jedoch ist die Verb. unbeständig und scheidet leicht $B(OH)_3$ aus. Guyard (*Bull. Soc. Chim.* [2] **25**, (1876) 354).

Vanadin und Kohlenstoff.

A. *Vanadinkarbid.* VC. — Durch Einw. eines Stromes von 1000 Amp. und 70 Volt auf ein Gemenge von V_2O_5 und Kohle im elektrischen Ofen erhielt Moissan (*Compt. rend.* **116**, (1893) 1225; *C.-Bl.* **1893**, II. **193**) ein schmelzbares Vanadiumkarbid mit 17 bis 25 % C vom spez. Gew. 5.3. — Beim Erhitzen eines Gemisches von V_2O_5 und Zuckerkohle mit einem Strom von 900 Amp. und 50 Volt entstehen schöne Kristalle des Vanadiumkarbids VC, Moissan (*Compt. rend.* **122**, (1896) 1297; *C.-Bl.* **1896**, II. 233). Spez. Gew. 5.36; ritzen Quarz. — Schwerer schmelzbar als Mo. — Wird von Cl bei 500° in ein leicht flüchtiges, flüssiges Chlorid verwandelt; verbrennt in O bei dunkler Rotglut unter lebhafter Feuererscheinung. Verbindet sich nicht mit S beim Schmp. des Glases. N und NH_3 greifen be-

Rotglut an unter B. von Nitrid. Reagiert bei dunkler Rotglut nicht mit gasförmiger HCl, H_2O oder H_2S. Wird in der Kälte von HNO_3 angegriffen, nicht jedoch von HCl oder H_2SO_4. Wird beim Schmelzen mit KNO_3 oder $KClO_3$ zersetzt. MOISSAN.

			MOISSAN.	
C	12.00	18.99	18.39	18 42
V	51.2	81.01	81.26	80.79
VC	63.20	100.00	99.65	99.21

B. *Vanadylkarbonat.* — Scheint nur in Verbindung mit Alkalikarbonaten existenzfähig zu sein. BERZELIUS.

C. *Ammoniumvanadylkarbonat.* $3(NH_4)_2O,7VO_2,5CO_2,16H_2O$. — 20 g NH_4VO_3 werden in möglichst wenig H_2SO_4 gelöst und mit SO_2 reduziert. Das überschüssige SO_2 wird durch Erhitzen vertrieben, die Lsg. mit NH_3 neutralisiert und konzentriert. Die kalte Lsg. läst man dann unter heftigem Schütteln in eine kaltgesättigte Lsg. von $(NH_4)_2CO_3$ eintropfen, bis sich der entstehende Nd. nur noch langsam auflöst. Aus der bei Luftausschluß filtrierten und im Exsikkator über H_2SO_4 konzentrierten Lsg. scheiden sich kleine violette Kristalle aus, die zwischen Fließpapier getrocknet werden. — In W. schwer l.; in Alkalien mit brauner, in SS. mit blauer Farbe l. Das Salz zersetzt sich langsam, auch in geschlossenen Gefäßen, unter Abgabe von NH_3 und Schwarzfärbung. Sehr empfindlich gegen höhere Temp. und gegen Luftsauerstoff, besonders in alkalischer Lsg. KOPPEL, GOLDMANN u. KAUFMANN (*Z. anorg. Chem.* **45**, (1905) 349).

Berechnet für $3(NH_4)_2O,7VO_2,5CO_2,16H_2O$			Gefunden. KOPPEL, GOLDMANN u. KAUFMANN.
$(NH_4)_2O$	156	12.53	12.33—12.82
VO_2	581	46 67	45.50—46.52
CO_2	220	17.67	17.70—17.96

D. *Vanadylacetat.* — Die Lsg. des Vanadylhydroxyds in Essigs. ist blau, wird beim Verdunsten grün, und hinterläßt beim Verdampfen dunkelgrüne mikroskopische Würfel und Prismen. In W. mit grüner Farbe langsam l. BERZELIUS.

E. *Verbindungen des Vanadins mit Oxalsäure.* a) *Vanadiverbindung.* $(NH_4)_3V(C_2O_4)_3,3H_2O$ (*Ammoniumvanadioxalat,* $3(NH_4)_2O,V_2O_3,6C_2O_3,6H_2O$). — 4 g V_2O_5 werden in 30 ccm W. suspendiert und mit 8 g krist. Oxals. reduziert. Die blaue Fl. wird durch den elektrischen Strom unter Anwendung von Platinelektroden und eines mit Oxalsäure gefüllten Thonzylinders als Diaphragma reduziert, bis sie die Rkk. des V_2O_3 zeigt. Ihre Farbe ist dann braun, und ebenfalls braun ist der in ihr suspendierte Nd. Man fügt dann 9 g Ammoniumoxalat und 10 ccm W. hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade. Die braune Lsg. wird dabei smaragdgrün und der Nd. löst sich unter Entw. von NH_3 auf. Die filtrierte Lsg. scheidet beim Verdampfen im Vakuum die Verb. aus. — Grüne tafelförmige, monokline Kristalle, welche aus gewissen Richtungen beobachtet blau erscheinen. L. in W., unl. in A. Die wss. Lsgg. sind grün, werden durch NH_3 und $CaCl_2$ gleich und vollständig ausgefällt und besitzen stark reduzierende Eigenschaften. PICCINI u. BRIZZI (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 400). S. auch BÜLTEMANN (*Z. Elektrochem.* **10**, (1904) 141; *C.-B.* **1904**, I. 784).

			PICCINI u. BRIZZI.
$3NH_4$	54	12.77	12.85
V	51	12.05	12.00—12.39
$3C_2O_4$	264	62.41	62 55—63.48
$3H_2O$	54	12 77	12.47—12.68
$(NH_4)_3V(C_2O_4)_3,3H_2O$	423	100.00	

b) *Vanadylverbindungen.* 1. *Vanadyloxalat.* — Die blaue Lsg., welche man durch Reduktion von V_2O_5 mit überschüssiger Oxals. erhält, scheidet beim Eindunsten zuerst Kristalle eines blauen, leicht lösl. Salzes, BERZELIUS, von überschüssiger Oxalsäure, PICCINI

u. Brizzi, aus; dann bleibt eine intensiv blau gefärbte sirupöse Fl., die über H_2SO_4 zu einem Firniß eintrocknet, der sich schwer in kaltem, leichter in heißem W. löst. Berzelius. Piccini u. Brizzi.

2. *Ammoniumvanadyloxalate.* α) $(NH_4)_2C_2O_4,2VOC_2O_4,6H_2O$ (*Ammoniumdivanadyloxalat*). — 1. Beim Eintragen von NH_4VO_3 in geschmolzene Oxalsäure und Auskochen der grünen Schmelze mit A. am Rückflußkühler erhält man eine blaue Lsg., aus der nach Zusatz von Ae. beim Stehen sich kleine harte, blaue Kriställchen in sehr geringer Menge ausscheiden. — 2. Man löst 2 Mol. NH_4VO_3 in 4 Mol. $H_2C_2O_4$, konzentriert die entstandene dunkelgrüne Lsg. und versetzt sie mit Aceton. Es fällt ein schweres Oel aus, welches sich beim längeren Stehen im Eisschrank in Kristalle der Verb. umwandelt. Ist man einmal im Besitze von Kristallen, so kann man das durch Aceton gefällte Oel leicht durch Einimpfen eines Kristalles zur Kristallisation bringen. — 3. Man kann auch die nach 2) erhaltene konz. wss. grüne Lsg. durch Impfen zur Kristallisation bringen. — 4. Man sättigt eine Lsg. von Oxalsäure völlig mit NH_4VO_3; dabei tritt anfangs starke Entw. von CO_2 auf, zuletzt ein grüner Nd., von dem abfiltriert wird. Die konz. blaue Lsg. liefert beim Impfen die Verb. — Grünlichblaue, beständige Kristalle. L. in W. und daraus umkristallisierbar. Die wss. Lsg. gibt mit $CaCl_2$ erst nach dem Kochen eine Fällung. Koppel u. Goldmann (*Z. anorg. Chem.* **36**, (1903) 283).

			Koppel u. Goldmann (Mittel).			
			(1)	(2)	(3)	(4)
$(NH_4)_2O$	52.14	9.57			9.69	9.45
$2VO_2$	166.4	30.68	30.20	30.63	30.30	30.31
$2C_2O_3$	216.0	39.62	38.70	38.72	38.60	38.60
$6H_2O$	108.09	19.93				
$(NH_4)_2C_2O_4,2VOC_2O_4,6H_2O$	542.63	100.00				

β) $(NH_4)_2C_2O_4,VOC_2O_4,2H_2O$ (*Ammoniumvanadyloxalat.*). — Man vermischt die Lsgg. von 2 Mol. NH_4VO_3, 4 Mol. Oxalsäure und $^1/_2$ Mol. Ammoniumoxalat und bringt die Mischung durch Verdunsten zur Kristallisation. — Mehrere Millimeter lange, rein blaue Kristalle. Luftbeständig, in W. ll. und daraus umkristallisierbar. Gipswasser ruft in den Lsgg. in der Kälte keinen Nd. hervor. Koppel u. Goldmann (*Z. anorg. Chem.* **36**, (1903) 285).

			Koppel u. Goldmann.
$(NH_4)_2O$	52	16.50	16.25 bis 16.50
VO_2	83.2	26.39	25.90 „ 26.93
$2C_2O_3$	144.0	45.68	43.85 „ 44.75
$2H_2O$	36.0	11.43	
$(NH_4)_2C_2O_4,VOC_2O_4,2H_2O$	315.2	100.00	

c) *Vanadiumverbindungen.* 1. *Vanadiumoxalat.* — Dampft man Vanadyloxalat mit HNO_3 ein, so löst W. fast den gesamten Rückstand mit gelber Farbe. Beim Abdampfen hinterbleibt „oxalsaure Vanadsäure" als rotgelbes, amorphes, in W. wieder l. Pulver. Ueberschüssige $H_2C_2O_4$ reduziert sofort zu Vanadylsalz. Berzelius.

2. $3(NH_4)_2O,V_2O_5,4C_2O_3,4H_2O$. — Man sättigt neutrales Ammoniumoxalat in der Siedehitze mit geröstetem V_2O_5, ohne die Lsg. allzulange zu kochen, damit keine Reduktion eintritt. Aus der erhaltenen konz. tief gelben Lsg. scheiden sich neben roten sauren Vanadaten große gelbe, oft zentimeterlange Prismen aus, die sich von ersteren nicht durch Umkristallisieren trennen lassen und deshalb mechanisch ausgesucht werden müssen. Sie werden dann unter Zusatz von etwas H_2O_2 (um die bisweilen eintretende Reduktion des V_2O_5 zu verhindern) umkristallisiert. — Gelbbraune, durchsichtige, zerfließliche, nach der Vertikale gestreckte Kristalle, ohne deutliche Spaltbarkeit, mit ziemlich starker Doppelbrechung. Rhombisch. 0.7133 : 1 : 0.3588. {100}, {010}, {110}, {120}, {101}, {021}. A. Sachs (*Z. Kryst.* **34**, (1901) 168; *C.-B.* **1901**, I. 872). — Aus der Bestimmung der

Ueberführungszahl ergibt sich, daß das Salz ein komplexes ist. Es dürfte ihm die Konstitution RO.V.O.(OOC—COOR)$_2$,xH$_2$O zukommen. ROSENHEIM (*Ber.* **26**, (1893) 1191; *Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 368; **11**, (1896) 225). —

			ROSENHEIM.	
$3(NH_4)_2O$	156	22.34	22.40	
V_2O_5	182.4	26.12	26.18	26.18
$4C_2O_3$	288	41.23	41.45	41.08
$4H_2O$	72	10.31		
$3(NH_4)_2O,V_2O_5,4C_2O_3,4H_2O$	698.4	100.00		

$8(NH_4)_2O,3V_2O_5,8C_2O_4H_2,12H_2O$[?]. — Von DITTE (*Compt. rend.* **102**, (1886) 1019; *J. B.* **1886**, 461) durch Auflösen von V_2O_5 in wss. Ammoniumoxalat angeblich erhalten. — Große, hellgelbe, schiefrhombische Kristalle. — Ist aber offenbar identisch mit 2) (ROSENHEIM).

F. *Verbindungen mit Weinsäure.* 1. *Vanadyltartrat.* — Schöne mittelblaue Lsg., welche zu einer blauen, glasigen, rissigen M. eintrocknet; dieselbe ist langsam l. in W., rascher in NH_3 mit Purpurfarbe, die an der Luft infolge von Oxydation schnell verschwindet. BERZELIUS.

2. *Vanadiumtartrat.* — V_2O_5 löst sich in Weinsäure mit gelber Farbe; die Lsg. wird falls ein Ueberschuß der letzteren zugegen ist durch Reduktion erst grün, dann blau. BERZELIUS.

G. *Verbindungen mit Cyanwasserstoffsäure.* — a) *Vanadylcyanid* durch Behandeln von Vanadylhydroxyd mit wss. Blausäure bei Luftabschluß als dunkelbraune, gallertartige Verb., die nicht grün wird und in KCN l. ist. BERZELIUS.

b) *Vanado- und Vanadicyanwasserstoffsäure.* — Sind nicht im freien Zustande, aber als Kaliumsalze bekannt (s. S. 149).

H. *Verbindungen mit Rhodanwasserstoffsäure.* a) *Vanadiverbindungen.* α) *Vanadirhodanid.* — Aus Vanadisulfat und Ba(CNS)$_2$ erhalten; stellt eine grüne, sirupöse Masse dar, aus welcher sich keine Kristalle abscheiden. A. CIOCI (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 316). —

Alkalivanadirhodanide, $R_3V(CNS)_6,xH_2O$H($R = NH_4,K,Na$) entstehen beim Zusatz von Alkalirhodaniden zu einer Lsg. von Vanadisulfat. Sie besitzen analoge Zusammensetzung und wahrscheinlich auch analoge Kristallform wie die entsprechenden Chromverbb. Während sich aber die Chromsulfocyanate in wss. Lsg. wie komplexe Salze verhalten, werden die Sulfocyanverbindungen des $\overset{III}{V}$ mit den Alkalimetallen in wss. Lsg. wie die Doppelsalze gespalten. CIOCI.

β) *Ammoniumvanadirhodanid.* $3NH_4CNS,V(CNS)_3,4H_2O$. — Man versetzt eine Lsg. von Vanadisulfat, dargestellt durch elektrolytische Reduktion einer Vanadylsulfatlsg., mit der berechneten Menge NH_4CNS. Die Mischung wird zur Entfernung des gebildeten $(NH_4)_2SO_4$ mit 95%igem A. extrahiert, die alkoholische Lsg. verdampft, und der Rkstd. von neuem mit A. ausgezogen. Nach Wiederholung dieser Operation erhält man ein sulfatfreies Produkt, das schließlich aus W. umkristallisiert wird. — Angehäufte, dunkelgrüne, fast schwarze Kristalle mit wechselndem Farbenspiel. In gepulvertem Zustande blutrot. Kristallisiert aus sehr konz. Lsgg. mit 4 Mol. W., welches es im Vakuum über H_2SO_4 verliert. Wasserfrei ist es ockerartig. — In W. äußerst ll. mit rotbrauner Farbe; beim Stehen wird die Lsg. grün, nimmt aber beim Erhitzen wieder die ursprüngliche Farbe an. — L. in A. — Die wss. Lsgg. entwickeln mit Alkalihydroxyden NH_3 und lassen einen bald braun werdenden Nd. von $V(OH)_3$ fallen; gegen andere Reagentien verhalten sie sich wie die des entsprechenden Kaliumsalzes (s. S. 149). — Die Rkk. des Ammoniumvanadisulfocyanates sind die eines Doppelsalzes, das in seine Komponenten gespalten ist; dies wird auch durch sein kryoskopisches Verhalten bestätigt. CIOCI (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 311).

Berechnet für $3NH_4CNS,V(CNS)_3,4H_2O$		Gefunden. CIOCI.
$3NH_4$	10.28	10.21
V	9.71	9.78—9.81
9N	24	24.22
$4H_2O$	13.72	13.51—13.52

9*

Alkalivanadylrhodanide. $R_2VO(CNS)_4,5H_2O$ ($R = NH_4$,K). — Das dem Vanadylchlorid $VOCl_2$ entsprechende Rhodanid konnte nicht erhalten werden; dagegen bilden sich Doppelsalze mit Alkalien, wenn man Vanadylsalzlösgg. mit Alkalirhodaniden versetzt.

b) *Ammoniumvanadylrhodanid*, $(NH_4)_2VO(CNS)_4,5H_2O$. — Man löst NH_4VO_3 in möglichst wenig H_2SO_4, reduziert die Lsg. mit SO_2, konzentriert sie stark und versetzt sie so lange mit NH_3, bis ein geringer Nd. von Ammoniumvanadit entsteht, der abfiltriert wird. In der nunmehr neutralen Lsg. löst man, ohne zu erwärmen, viel festes NH_4CNS auf, bringt das Gemisch in einen Schütteltrichter, fügt ungefähr das gleiche Volumen Aethylacetat hinzu und schüttelt mehrfach kräftig durch. Nach vollständiger Trennung der beiden Schichten, läßt man die untere (farblose) wss. Schicht abfließen, filtriert die dunkelblaue Aethylacetatlsg. und läßt sie bei gew. Temp. über H_2SO_4 oder an der Luft verdunsten. — Mehr oder weniger gut ausgebildete dunkelblaue Kristalle. Koppel u. Goldmann (*Z. anorg. Chem.* **36**, (1903) 290). Rhombisch. a : b : c = 0.991 : 1 : 0.607. Komb. m (110), d (101). Keine deutliche Spaltbarkeit. Deutlicher Dichroismus zwischen Indigoblau und tiefem Azurblau. Steinmetz. — Durchaus luftbeständig, in W., A., Ae., Aceton, Amylalkohol und Aethylacetat ll. und aus den beiden letzteren leicht umzukristallisieren. Schmp. ca. 58°. Koppel u. Goldmann.

			Koppel u. Goldmann.
VO	67.2	15.80	15.21—15.75
$2NH_4$	36.0	8.45	8.41— 8.45
4CNS	232.0	54.50	54.11—54.38
$5H_2O$	90.0	21.25	i. M. 21.76
$(NH_4)_2VO(CNS)_4,5H_2O$	425.2	100.00	

J. *Weitere Verbindungen des Vanadins mit Kohlenstoff.* — Ueber *Vanadinsäureester* s. J. A. Hall (*J. Chem. Soc.* **51**, (1887) 751; *J. B.* **1887**, 1914); über *Methylamin-* und *Aethylaminvanadate* G. H. Bailey (*J. Chem. Soc.* **45**, (1884) 690; *J. B.* **1884**, 592); Ditte (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1844; *J. B.* **1887**, 567); über *Anilinvanadat*, Ditte (*Compt. rend.* **105**, (1887) 813; *J. B.* **1887**, 885).

Vanadin und Kalium.

Uebersicht. A. Kaliumvanadit, S. 132. — B. Kaliumvanadate, S. 133. — C. Kaliumpervanadate, S. 138. — D. Kaliumvanadylvanadate, S. 139. — E. Ammoniumkaliumvanadate, S. 140. — F. Kaliumoxysulfovanadate, S. 140. — G. Kaliumvanadylsulfite, S. 141. — H. Kaliumvanadinsulfate, a) *Kaliumvanadosulfat*, S. 141. — b) *Kaliumvanadisulfat*, S. 142. — c) *Kaliumvanadylsulfat*, S. 142. — d) *Kaliumvanadiumsulfat*, S. 143. — J. Kaliumvanadinselenite, S 143. — K. Kaliumvanadinfluoride, a) *Kaliumvanadifluorid*, S 143. — b) *Kaliumvanadyloxydifluoride*, S. 144. — c) *Kaliumvanadiumoxyfluoride*, S. 144. — d) *Kaliumvanadiumoxyfluoride mit Fluorwasserstoff*, S. 146. — e) *Sog Kaliumfluorvanadate*, S. 147. — L. Kaliumvanadichlorid, S. 147. — M. Kaliumvanadinphosphorverbindungen, I. *Kaliumvanadiumphosphate*, a) *Luteokaliumvanadiumphosphate*, S. 147. — b) *Purpureokaliumvanadiumphosphate*, S. 147. — II. *Kaliumvanadylvanadiumphosphate*, S. 148. — N. Kaliumvanadinkohlenstoffverbindungen, I. *Kaliumvanadinoxalate*, a) *Kaliumvanadioxalat*, S. 148. — b) *Kaliumvanadyloxalat*, S. 148. — c) *Kaliumvanadiumoxalat*, S. 149. — II. *Kaliumvanadyltartrat*, S. 149. — III. *Kaliumvanadincyanide*. a) *Kaliumvanadocyanid*, S. 149. — b) *Kaliumvanadicyanid*, S. 149. — c) *Kaliumpyrovanadat-Cyankalium*, S. 150. — IV. *Kaliumvanadinrhodanide*, a) *Kaliumvanadirhodanid*, S. 150. — b) *Kaliumvanadylrhodanid*, S. 151. —

A. *Kaliumvanadit, Vanadinigsaures Kalium.* $K_2O,2V_2O_4$ mit 4 oder $7H_2O$. — Man versetzt die heiße Lsg. des Vanadylsulfates oder -chlorides mit KOH in geringem Ueberschuß und läßt das Gemisch in verschlossenem [ganz damit gefülltem, Crow (*J. Chem. Soc.* **30**, (1876) 458)] Gefäß erkalten, wobei seine braune Farbe unter Abscheidung glänzender bräunlicher Kristallschuppen (oder Büschel von feinen Nadeln, Crow)

Blaßgelbe übergeht. Man wäscht die Schuppen zuerst mit etwas KOH (dann mit verdünntem A., der wenig Essigs. enthält, CROW), schließlich mit A., preßt aus und trocknet im Vakuum. BERZELIUS. — KOPPEL u. GOLDMANN (*Z. anorg. Chem.* **36**, (1903) 300) konnten nach der Methode von CROW kein einwandfreies Präparat bekommen; sie empfehlen, ähnlich wie bei der Darst. des Ammoniumvanadites (s. d. Bd. S. 93) eine verdünnte heiße Vanadylsalzlösung in etwa 10 %ige Kalilauge einfließen und die braune Lsg., die einen großen Ueberschuß an KOH enthalten muß, in gut verschlossener Flasche langsam abkühlen zu lassen. Man erhält hierbei die Kristalle gemengt mit einem amorphen Produkt, von dem sie durch Schlämmen befreit werden können. Völlig frei von der amorphen Beimengung wird das Salz erhalten, wenn man eine Ammoniumvanaditlsg. heiß mit KOH versetzt und erkalten läßt. KOPPEL u. GOLDMANN. — Braune, perlglänzende, luftbeständige Masse. — Löst sich sehr reichlich in W. zu einer braunen undurchsichtigen Fl. Diese entfärbt sich an der Luft unter B. von Kaliumvanadat. Ueberschüssiges KOH fällt aus der braunen Lsg. das Kaliumvanadit als braunes Pulver, welches sich beim Erwärmen wieder löst, aber beim Erkalten größtenteils wieder anschießt, so daß die Fl. nur blaßgelb bleibt. BERZELIUS.

			CROW.				KOPPEL u. GOLDMANN.
K_2O	16.99	17.47	16.95	K_2O	94.0	18.89	18.13—19.06
$2V_2O_4$	60.25	60.03	60.14	$2V_2O_4$	332.8	66.68	67.26—66.17
$7H_2O$	22.76	22.94		$4H_2O$	72.0	14.43	14.16—14.67
$K_2O,2V_2O_4,7H_2O$	100.00	100.44		$K_2O,2V_2O_4,4H_2O$	498.8	100.00	

DITTE (*Compt. rend.* **103**, (1886) 55; *J. B.* **1886**, 464) hat durch Einw. einer heißen Lsg. von KJ auf eine heiße Lsg. seines roten Vanadinpentoxydhydrates (vgl. diesen Bd. S. 91) eine rote jodhaltige Fl. und einen grünen kristallinisch schillernden Nd., angeblich von der Zusammensetzung $K_2O,2V_2O_4,H_2O$, erhalten, ferner beim Auslaugen einer Schmelze von V_2O_5 und überschüssigem KJ oder KBr mit warmem W. dunkelgrünes kristallinisches Kaliumvanadit $K_2O,2V_2O_4$. [Indes spricht schon die grüne Farbe beider Verbindungen dafür, daß sie Kaliumvanadylvanadate sind. PRANDTL.]

B. *Kaliumvanadate.* a) $4K_2O,V_2O_5,20H_2O$ ($^1/_4$ *Vanadat*). — Löst man V_2O_5 in vier Aequivalenten KOH, so kristallisiert der beim Eindampfen erhaltene Sirup nicht mehr. Auf Zusatz von A. sammelt sich eine ölige Schicht unterhalb desselben an, welche in einer Kältemischung zu einer strahligen perlmutterglänzenden Masse erstarrt und nicht mehr bei gew. Temp. schmilzt. Auf porösem Thon getrocknet, hat sie die Zusammensetzung $4K_2O,V_2O_5,20H_2O$. — Schmilzt beim Erhitzen im Kristallwasser; nach Verlust des letzteren hinterbleibt das wasserfreie Salz als weiße, selbst bei Rotglut schwer schmelzbare Masse. DITTE (*Compt. rend.* **104**, (1887) 902; *J. B.* **1887**, 559).

b) $3K_2O,V_2O_5$ ($^1/_3$ *Vanadat, Kaliumorthovanadat*, K_3VO_4). — Beim Zusammenschmelzen von 1 Mol. V_2O_5 mit 3 Mol. K_2CO_3 entsteht eine gelblichweiße kristallinische Masse, welche durch W. in KOH und Pyrovanadat zersetzt wird. RAMMELSBERG (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **20**, (1883) 928). — Nach DITTE (*Compt. rend.* **104**, (1887) 902; *J. B.* **1887**, 561) erhält man aus der Lsg. von V_2O_5 in drei Aequivalenten KOH farblose, durchsichtige, gestreifte Kristalle der Zusammensetzung K_3VO_4, $4^1/_2$ oder $6H_2O$. — NORBLAD's Versuche, die Existenz des Kaliumorthovanadates durch Bestimmung des CO_2 darzutun, das aus K_2CO_3 durch KVO_3 oder durch $K_2O,3V_2O_5$ ausgetrieben wird, führten zu keinem entscheidenden Resultat, da bei der Hitze des angewandten Gebläses auch K_2CO_3 verdampfte.

c) $2K_2O,V_2O_5$ ($^1/_2$ *Vanadat, Kaliumpyrovanadat*, $K_4V_2O_7$). — Versetzt man eine Lsg. von KVO_3 mit KOH, kocht schnell zum Sirup ein und läßt neben konz. H_2SO_4 stehen, so scheiden sich bald drei bis sechs mm lange, sehr harte und von den Gefäßwänden schwer abtrennbare, wohl ausgebildete monokline Kristalle ab. Beobachtete Flächen: +P, —P, ∞P∞, (∞P∞). Aeuß[illegible]lich. NORBLAD. — Scheidet sich aus der alkalischen Lsg.

von b) bei starker Konzentration in undeutlichen, weißen Kristallen aus. RAMMELSBERG (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **20**, (1883) 928). — Verliert neben konz. H_2SO_4 ein Drittel, bei 100° das zweite und beim Schmelzen (etwa bei 350°) das letzte Drittel des W. Das geschmolzene Salz erstarrt weiß und perlglänzend und löst sich sehr leicht in W. — Löst sich nicht in Alkohol. NORBLAD.

		Gepreßt.	NORBLAD (Mittel).
$2K_2O$	188.52	44.34	44.06
V_2O_5	182.6	42.96	41.82
$3H_2O$	54.0	12.70	13.25
$K_4V_2O_7,3H_2O$	425.12	100.00	99.13

RAMMELSBERG findet 24.26 % V und 36.35 % K. Berechnet für $2K_2O,V_2O_5,3H_2O$ 24.20 % V und 36.72 % K. — DITTE (*Compt. rend.* **104**, (1887) 902; *J. B.* **1887**, 559) will das Salz mit 4 Mol. H_2O erhalten haben.

d) $5K_2O,4V_2O_5,7H_2O$. *⁴/₅ fach saures Kaliumvanadat.* — Fügt man zur Mutterlauge von c) soviel Essigsäure, daß die entstandene Färbung nach längerem Erwärmen wieder verschwindet, so setzen sich beim Verdunsten weiße, kugelig gruppierte, feine Kristalle ab. RAMMELSBERG (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **20**, (1883) 928).

			RAMMELSBERG.	
10K	390	29.38	29.62	29.64
8V	411.2	30.97	30.97	30.95
25O	400			
$7H_2O$	126	9.48		
$5K_2O,4V_2O_5,7H_2O$	1327.2			

e) K_2O,V_2O_5. *Kaliummetavanadat. Normales Kaliumvanadat*, RAMMELSBERG. α) *Wasserfreies.* KVO_3. — 1. Man löst V_2O_5 in KOH. Die farblose Lsg. hinterläßt bei freiwilligem Verdunsten zuert einen Sirup, dann eine milchweiße, erdige Masse, aus welcher überschüssiges KOH durch kaltes W. ausgezogen werden kann, weil das Salz langsam in kaltem, schwer in KOH-haltigem W. l. ist. BERZELIUS. — 2. Man löst V_2O_5 in heißer, starker Kalilauge, filtriert wenn nötig von ungelöstem Dioxyd ab, versetzt unter Umrühren mit verd. Essigs. bis zur orangegelben Färbung, kocht, bis die Fl. farblos geworden, erhitzt wieder mit Essigs. bis zur orangegelben Färbung, kocht, wiederholt dieses, bis die Fl. auch nach einigem Kochen zitronengelb bleibt, und verdunstet jetzt in der Wärme möglichst langsam (am besten, indem man das Becherglas mit einer Glasplatte bedeckt). Die stark eingedampfte Lsg. setzt kleine, teils farblose, teils einen Stich ins Rote zeigende, krummflächige, weizenkornförmige Kristalle ab, denen des Ammoniumsalzes ähnlich, welche durch Umkristallisieren farblos und durchscheinend erhalten werden. NORBLAD. — 2) wird bei 100°, auch unter der Fl. rötlich, bei 180 bis 200° ziegelrot. NORBLAD. 1) und 2) schmelzen leicht, unter Glühhitze, zu einer gelben durchsichtigen Fl., die beim Erkalten stearinweiß erstarrt. BERZELIUS. NORBLAD. Löst sich langsam in kaltem, schneller in kochendem W., nicht in Alkohol. BERZELIUS. Das geschmolzene Salz löst sich vollständig in wenig kaltem Wasser. NORBLAD.

β) *Wasserhaltiges.* 1. *Mit 1 Mol. H_2O.* — Man versetzt heißes wss. Ammoniumdivanadat mit KOH, bis nach einigem Kochen der Geruch nach NH_3 verschwunden und die Fl. farblos geworden ist, und läßt neben konz. H_2SO_4 verdunsten oder man schmilzt V_2O_5 mit überschüssigem KNO_3 [löst in W. und läßt neben konz. H_2SO_4 verdunsten? S. M. JÖRGENSEN]. — Farblose haarfeine, biegsame Nadeln, zu seidenglänzenden Kugeln vereinigt. — Verliert schon bei 110° alles W. und verhält sich sonst wie α). NORBLAD.

	α.		Norblad (Mittel).
K_2O	94.26	34.05	34.26
V_2O_5	182.6	65.95	65.75
KVO_3	276.86	100.00	100.01

	β.		Norblad (Mittel).
K_2O	94.26	30.13	30.59
V_2O_5	182.6	58.37	57.88
$2H_2O$	36	11.5	11.68
KVO_3,H_2O	312.86	100.00	100.15

Ditte (*Compt. rend.* **104**, (1887) 902; *J. B.* **1887**, 559) will — je nach den Versuchsbedingungen — die Hydrate $4KVO_3, 5H_2O$ — $2KVO_3, 3H_2O$ — $KVO_3, 2H_2O$ und $KVO_3, 3H_2O$ erhalten haben (s. auch *Compt. rend.* **103**, (1886) 55; *J. B.* **1886**, 464).

2. *Mit 7 Mol. H_2O.* — Durch Schmelzen gleicher Moleküle V_2O_5 und K_2CO_3 entsteht eine weiße kristallinische Masse, deren Lsg. undeutliche Kristalle ausscheidet. Ber. 19.44 % V, Gef. 19,57 % V. Rammelsberg (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **20**, (1883) 928).

f) $11K_2O,12V_2O_5,3^1/_2H_2O$. — Aus einer Schmelze von V_2O_5 mit KCl in graugelben, würfelähnlichen, harten, kleinen Kristallen erhalten. Ephraim (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 76).

		Ephraim.	
$11K_2O$	31.57		
$12V_2O_5$	66.62	67.27	66.64
$3^1/_2H_2O$	1.81	1.80	1.86
$11K_2O,12V_2O_5,3^1/_2H_2O$	100.00		

g) $2K_2O,3V_2O_5,2H_2O$. $1^1/_2$*fach saures Kaliumvanadat.* — Wurde nur einmal erhalten, als zu einer Lsg. von KVO_3 Essigs. hinzugesetzt wurde. Es bildete sich ein braunroter kristallinischer Nd., welcher in reinem W. schwer l. war. Rammelsberg (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **20**, (1883) 928). — Ditte (*Compt. rend.* **104**, (1887) 902; *J. B.* **1887**, 560) erhielt das Salz aus den kaliumacetathaltigen Mutterlaugen von sauren Kaliumvanadaten als orangegelbe Blättchen mit 6 Mol. H_2O.

			Rammelsberg.
4K	156	20.20	21.42
6V	308.4	39.93	39.48
17O	272		
$2H_2O$	36	4.66	4.60
$2K_2O,3V_2O_5,2H_2O$	772.4		

h) $3K_2O,5V_2O_5,10H_2O$. $^5/_3$*fach saures Kaliumvanadat.* — Man säuert eine heiße Lsg. von 20 g KVO_3 mit 22 bis 23 ccm 30 %iger Essigsäure an, nachdem man letztere noch etwas verdünnt hat, um eine Ausscheidung von Vanadinpentoxydhydrat zu vermeiden. Aus der klaren, nötigenfalls filtrierten, konzentrierten Lsg. scheiden sich bei freiwilligem Verdunsten kleine dunkelrote Kristalle in sehr reichlicher Menge aus. — Monoklin. Dimorph: 1. Große rotbraun gefärbte Kristalle. a : b : c = 0.5902 : 1 : 0.6040; β = 117°40'. Beobachtete Formen: a{100}, b{010}, c{001}, l{110} sehr schmal, n{120}, q{011}, r{$\bar{1}$01}. Prismatisch nach der c-Achse. (100):(001) = 62°20'; (011):(0$\bar{1}$1) = 56°24'; (100):($\bar{1}$01) = 57°44'; (120):(1$\bar{2}$0) = 92°33'; (011):(120) = 51°22'. Vollkommen spaltbar nach b. 2. Gelblich rote Kristalle. Monoklin; a : b : c = 1.5931 : 1 : 3.0752, β = 101°50'. Beobachtete Formen: o{$\bar{1}$11}, p{111}, c{001}. Spitzpyramidal. ($\bar{1}$11):($\bar{1}\bar{1}$1) = 113°14'; (001):($\bar{1}$11) = 80°21' (111):(001) = 68°34'. Vollkommen spaltbar nach c. — In 100 T. W. lösen sich bei 17.5° 19.20 T. des Salzes. Radau (*Ann.* **251**, (1889) 114). Fock (*Z. Kryst.* **17**, (1890) 1).

		Radau.	
$3K_2O$	20.52	20.21	
$5V_2O_5$	66.38	66.07	66.18
$10H_2O$	13.10	13.30	
$3K_2O,5V_2O_5,10H_2O$	100.00		

i) $K_2O,2V_2O_5$. *Kaliumdivanadat.* α) $K_2O,2V_2O_5,4H_2O$. — Versetzt man eine heiße, nicht zu verdünnte Lsg. von KVO_3, die auch überschüssiges KOH enthalten darf, unter Umrühren mit Essigsäure (bis die Fl. bleibend dunkelrot wird, Norblad) oder HNO_3, Rammelsberg, so scheidet die

nötigenfalls filtrierte Fl. beim Erkalten ein schön orangegelbes, die Gefäßwände als zusammenhängende Rinde bedeckendes Salz aus, BERZELIUS, welches aus lauem W. umkristallisiert wird, da heißes zersetzend wirkt. NORBLAD. Bedeutend reichlicher ist die Ausbeute, wenn man nach dem Zusatz der Essigs. etwas A. hinzufügt, oder das Salz mit A. aus der Lsg. ausfällt. Es setzt sich dann als orangerotes kristallinisches, in W. ll. Pulver ab. RADAU (*Ann.* **251**, (1889) 114). — Große, luftbeständige, rhombische Prismen mit Makrodoma und der Basis. NORBLAD. Goldglänzende Schuppen. EPHRAIM (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 75). — Verliert nichts neben konz. H_2SO_4, bei 100° einen Teil, bei 200° alles W., schmilzt weit unter Glühhitze und erstarrt zur rotbraunen kristallinischen Masse, vom Tiegel leicht zu trennen, in kaltem und heißem W. fast unlöslich. NORBLAD.

			NORBLAD.	RADAU.	
	Neben H_2SO_4		(Mittel)		
K_2O	94.26	17.73	19.70		
$2V_2O_5$	365.20	68.72	67.59	68.37	68.82
$4H_2O$	72	13.55	13.72	13.52	
$K_2O,2V_2O_5,4H_2O$	531.46	100.00	101.01		

	Berechnet.		RAMMELSBERG.	
2K	78	14.67	14.85	
4V	205.6	38.67	38.31	38.55
11O	176			
$4H_2O$	72	13.55	14.77	
$K_2O,2V_2O_5,4H_2O$	531.6			

β) $2(K_2O,2V_2O_5),7H_2O$. — Aus verdünnteren Lsgg. erhält man nach *α*) rein gelbe, glänzende Blätter, BERZELIUS, so auch wenn man die Mutterlauge durch A. fällt, BERZELIUS, NORBLAD, wobei das Salz sich in zitronengelben glänzenden Schuppen so vollständig abscheidet, daß die Fl. farblos wird. Man wäscht mit Alkohol, BERZELIUS, trocknet das Salz auf dem Filter im Wasserbade, bis aller Geruch nach A. verschwunden ist (in verd. Lsgg. wirkt der A. reduzierend), löst in nicht über 60 bis 70° heißem W., was ziemlich leicht geschieht, und läßt kristallisieren. — Läßt man die durch Umkristallisieren erhaltenen großen, aber sehr dünnen, goldglänzenden Blätter vier bis sechs Wochen unter der Mutterlauge, so verwandeln sie sich in größere Kristalle von der Farbe des $K_2Cr_2O_7$, nach gewissen Richtungen goldglänzend schimmernd, was durch feine Streifung verursacht wird. Aus lauem W. schießen sie wieder blättrig an. — Verliert kein W. neben konz. H_2SO_4, fängt bei 100° an zu verwittern und wird gelb, verliert bei etwa 250° das W. vollständig, NORBLAD, und wird dabei ziegelrot, schmilzt ziemlich leicht, BERZELIUS, bei 350 bis 400°, erstarrt zu einer braunroten kristallinischen Masse, NORBLAD, die unter Hinterlassung von kaliumhaltigem V_2O_5 in W. l. ist. BERZELIUS. — Löst sich in warmen W. Bei nicht zu wenig W., welches langsam erwärmt wird, löst sich das Salz ziemlich leicht und unzersetzt; bei sehr wenig W. wird es am Boden beim Erhitzen zu KVO_3, welches sich löst, während kaliumhaltiges V_2O_5 ungelöst bleibt. Dies geschieht fast unvermeidlich, wenn das Salz vorher entwässert wurde. Indessen wird nicht alles Salz zersetzt, so daß die Fl. ihre Farbe behält und beim Erkalten noch Kristalle abscheidet. Versetzt man die kalte konz. Lsg. allmählich mit KOH, so scheiden sich schimmernde gelbe Kristalle des unveränderten Salzes ab, auch fällt A. aus der gelben Fl. noch mehr dieses Salzes, welches jedoch durch Einw. des verd. A. bald grün wird. Tropft man dagegen KOH zu einer heißen Lsg., so entfärbt sich die Fl. ohne Kristalle abzuscheiden unter B. von KVO_3. BERZELIUS. — Kaliumdivanadat wird in Berührung mit organischer Substanz grün, dann blau. GIBBONS (*Chem. N.* **30**, (1874) 267; *J. B.* **1874**, 171).

	Neben H_2SO_4.		Berzelius.	Norblad. (Blättrig)	Norblad. (Große Kristalle)
$2K_2O$	188.52	18.04		18.60	
$4V_2O_5$	730.40	69.90		69.28	
$7H_2O$	126	12 06	10.42	12.06	12.05
$2(K_2O,2V_2O_5),7H_2O$	1044.92	100.00		99.94	

Enthielt Berzelius' Salz etwas Trivanadat beigemischt, oder trocknete er bei 110°, wobei nach Norblad das Salz 10.67 % H_2O verliert. S. M. Jörgensen.?

γ) $K_2O,2V_2O_5,6H_2O$. — Beim Verdampfen des wss. Auszuges einer Schmelze von V_2O_5 (1 Mol.) mit KCl (4 Mol.) erhielt Ephraim (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 75) zuerst goldglänzende Schuppen von α), dann etwas mehr braungefärbte, kleinere Kristalle mit schräger Abstumpfung der beiden spitzen Rhomboederecken. (Gef. V_2O_5 : 64.36%, H_2O 18.84 %; ber. für γ) : V_2O_5 = 64.69 %, H_2O = 19.08%).

δ) $K_2O,2V_2O_5$ mit 8 oder 10 H_2O. — Sättigt man eine Lsg. von K_2CO_3 mit überschüssigem V_2O_5 bei 80°, so erhält man eine granatrote Fl., welche beim Erkalten orangerote Blätter von $K_2O,2V_2O_5,10H_2O$ absetzt. Je nach der Temp., bei welcher die Kristallisation stattfindet, erhält man auch weniger tiefrot gefärbte Kristalle mit 8 Mol. H_2O. Versetzt man eine Lsg. von V_2O_5 in KOH mit genügend Essigs., so erhält man eine rote Lsg., welche, bei 80° konzentriert, beim Abkühlen das Salz mit 10 Mol. H_2O in schönen hexagonalen, durchsichtigen und glänzenden Blättchen abscheidet. Bei höherer Temp. bilden sich orangegelbe Blättchen mit nur 3 Mol. H_2O (vgl. oben α) und β). Wenn man dieselben mit ihrer Mutterlauge kocht, so verwandeln sie sich in dem Maße, als sich die Lsg. konzentriert: sie verlieren ihr W. und es entstehen kleine tiefrote, sehr glänzende Kristalle des wasserfreien Salzes. Ditte (*Compt. rend.* **104**, (1887) 902; *J. B.* **1887**, 560).

k) $2K_2O,5V_2O_5,12H_2O$. — Aus der Mutterlauge des Strontiumkaliumvanadates β) (s. S. 171) schieden sich beim Eindunsten auf dem Wasserbade bei möglichst niederer Temp. und auf Zusatz von Essigs. schöne goldglänzende Schuppen, ähnlich dem Divanadat aus. Manasse (*Ann.* **240**, (1887) 23).

			Manasse.
$2K_2O$	188	14.29	14.79
$5V_2O_5$	911	69.28	68.69
$12H_2O$	216	16.43	16.52
$2K_2O,5V_2O_5,12H_2O$	1315	100.00	100.00

Das Salz enthielt 1.28% SrO, das als K_2O in Rechnung gebracht wurde.

l) $K_2O,3V_2O_5$. *Kaliumtrivanadat.* α) *Wasserfreies.* — Man erhitzt wss. Lsgg. von i) (oder dessen Mutterlauge, Rammelsberg) auf dem Wasserbade, wobei sich unter Gelbwerden der vorher roten Fl. reichlich kleine goldglänzende Blätter abscheiden: $2(K_2O,2V_2O_5) = K_2O,3V_2O_5 + 2KVO_3$. — Dem entsprechenden Ammoniumsalz (s. S. 95) ganz ähnlich. — Schmilzt unter Glühhitze und erstarrt zu einer braunroten kristallinischen Masse, vom Tiegel schwer abtrennbar. — In W. fast unlöslich. Norblad. Rammelsberg (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **20**, (1883) 928).

			Norblad.	
K_2O	94.26	14.68	13.95	15.53
$3V_2O_5$	547.8	85 32	85.39	84.60
$K_2O,3V_2O_5$	642.06	100.00	99.34	100.13

			Rammelsberg.
K	39	12.14	11.54
3V	154.2	48.01	48.45
8O	128		
	321.2		

β) *Wasserhaltiges.* 1) $K_2O,3V_2O_5,6H_2O$. — Wurde bei Darst. von i, α) einmal erhalten, indem sich während des Essigsäurezusatzes allmählich, nachdem i, β) angeschossen, ein brauner Ansatz an den Gefäßwänden bildete, der nach mehreren Tagen aus einer dicken, lohbraunen, anscheinend amorphen Schicht von äußerst feinen mikroskopischen Nadeln be-

stand. Diese gehen teilweise durch ein doppeltes Filter, dem Filtrat einen ziegelroten Schimmer erteilend. — Verliert alles W. bei 300 bis 350°, schmilzt bei höherer Temp., jedoch unter der Glühhitze, und erstarrt zu gewürznelkenbraunen, feinen Nadeln. — In W., auch in heißem, nicht löslich. NORBLAD.

			NORBLAD. (Mittel)
K_2O	94.26	12.56	12.47
$3V_2O_5$	547.80	73.04	72.33
$6H_2O$	108.00	14.40	14.89
$K_2O,3V_2O_5,6H_2O$	750.06	100.00	99.69

2) $K_2O,3V_2O_5$ mit 1 bzw. $5H_2O$. — Löst man V_2O_5 in K_2CO_3 und setzt dazu viel Essigs., so erhält man eine granatrote Lsg., aus welcher sich beim Erhitzen gegen 70° kleine orangefarbige Kristalle des Salzes $K_2O,3V_2O_5,H_2O$ absetzen; die filtrierte und erkaltete Mutterlauge gibt nach einigen Stunden granatrote, durchsichtige Kristalle mit glänzenden Flächen, welche 5 Mol. H_2O enthalten. Beide Salze verlieren beim Erhitzen ihr W. und schmelzen zu einer braunen Fl., die zu einer fast schwarzen Masse erstarrt. DITTE (*Compt. rend.* **104**, 1887) 902; *J. B.* **1887**, 561).

m) $K_2O,4V_2O_5,1^1/_2\ H_2O$. *Kaliumtetravanadat.* — Als unl. Rückstand einer Schmelze von V_2O_5 mit überschüssigem KCl erhalten. — Graubraune Blättchen von mattem Bronzeglanz. In W. nur sehr wenig mit verhältnismäßig intensiv gelbbrauner Farbe löslich. EPHRAIM (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 75).

		EPHRAIM.	
K_2O	11.05	11.28	11.48
$4V_2O_5$	85.77	85.16	85.25
$1^1/_2H_2O$	3.17	3.56	3.24
$K_2O,4V_2O_5,1^1/_2H_2O$	99.99		

n) $2K_2O,9V_2O_5$. — Hinterbleibt beim Auflösen der Schmelze von 1 Mol. V_2O_5 mit 2 Mol. KFl in W. — Violette Kriställchen, ungeschliffenen Granaten ähnlich. EPHRAIM (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 78).

		EPHRAIM.	
$2K_2O$	10.27		
$9V_2O_5$	89.73	89.73	89.50
$2K_2O,9V_2O_5$	100.00		

C. *Kaliumpervanadat.* α) KVO_4. — Man löst KVO_3 in einer H_2SO_4-haltigen Lsg. von H_2O_2 und fällt mit A. — Leichter, mikrokristallinischer Nd. SCHEUER (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1898) 290). Lösungswärme —4.155 Kal. Die Bildungswärme aus KVO_3 und O in wss. Lsg. ergibt sich zu —14.076 Kal. PISSARJEWSKY (*Z. physik. Chem.* **40**, (1902) 368; *C.-B.* **1902**, I. 1046). — Die Leitfähigkeit der Verbindung KVO_4 läßt darauf schließen, daß sie ein Salz einer einbasischen Säure ist. PISSARJEWSKY (*Z. physik. Chem.* **43**, (1903) 160; *C.-B.* **1903**, I. 803).

	Berechnet.		Gefunden. SCHEUER.	
K	25.32	25.24	25.23	25.36
V	33.11	32.86	32.99	33.02
O	10.38	10.30	10.43	10.15

β) $K_{16}V_{10}O_{52},4H_2O$ oder $K_8V_5O_{26},2H_2O[3K_4V_2O_{12},4KVO_4,4H_2O$ oder $3K_2O_2VO_4,2KVO_4,2H_2O]$. — Zur gesättigten Lsg. von α) setzt man allmählich eine wss. Lsg. von H_2O_2 und KOH (auf 1 KVO_4 3 Mol. KOH), bis sich die Fl. gelb färbt; nach einiger Zeit fallen gelbe Kristalle aus (bei großem Ueberschuß von H_2O_2 nur sehr langsam). — Rhombische Prismen; sehr beständig; in W. schwer l.; bei 19° lösen sich in 100 g W. nur 0.855 g Salz.

Die wss. Lsg. entwickelt beim Erwärmen O, beim Ansäuern mit verd. H_2SO_4 bildet sich H_2O_2, mit konz. H_2SO_4 ozonhaltiger Sauerstoff. Melikoff u. Pissarjewsky (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 405). — Die Leitfähigkeit läßt darauf schließen, daß β) ein Doppelsalz einer vierbasischen Pyropersäure $(HO{-}O)_2{=}V(O_2){-}O{-}V(O_2){=}(O{-}OH)_2$ und einer einbasischen Metapersäure ist. (Vgl. auch beim Ammoniumpyropervanadat im Nachtrag.) Pissarjewsky (*Z. physik. Chem.* **43**, (1903) 160; *C.-B.* **1903**, I. 803). — Ueber die Katalyse von α) und β): Pissarjewsky (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 341).

	Berechnet für $K_8V_5O_{26},2H_2O$	Gefunden Melikoff u. Pissarjewsky.		
K_2O	36.94	36.66	36.62	
V_2O_5	44.65	43.97	44.11	
O (aktiver)	14.88	15.58	15.17	15.07

γ) $K_4V_2O_{13},7H_2O$. — Man löst β) in H_2O_2 unter Zusatz von KOH (4 bis 5 Mol.), kühlt die Lsg. auf 0° ab und setzt solange H_2O_2 zu, bis die Fl. schmutzig grün wird und weiterer H_2O_2-Zusatz keine Farbenänderung mehr hervorruft; auf Zusatz von 2 Vol. gekühltem A. fällt ein flockiger Nd. mit schmutziggrünem Schimmer, der kalt abgesaugt, mit kaltem A. und Ae. gewaschen und auf gekühltem Thon getrocknet wird. — Nicht kristallinisch; in W. ziemlich ll., wobei langsam O entwickelt wird; nach langem Stehen scheidet die Lsg. gelbe Kristalle von β) aus. — Zersetzt sich beim Erwärmen unter Verpuffen. Hat die Konstitution $(KO{-}O)_2{=}V(O_2){-}O{-}V(O_2){=}(O{-}OK)_2$. Melikoff u. Pissarjewsky (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 405).

	Berechnet für $(KO{-}O)_4{\equiv}V_2O_5$	Gefunden Melikoff u. Pissarjewski
K_2O	31.80	31.24
V_2O_5	30.75	30.74
O (aktiver)	16.19	16.54

Im Original ist die Formel $K_4V_2O_{13},3^1/_2H_2O$ angegeben, die Analyse ergibt jedoch $7H_2O$. (Pr.)

δ) $K_4V_2O_{12},4H_2O$. — Stellt man γ) bei gewöhnlicher Temperatur dar, so entsteht ein gelblicher flockiger Niederschlag mit grünlichem Schimmer, in welchem $K_2O:V_2O_5$ dasselbe Verhältnis zeigen wie in γ), der Gehalt an disponiblem O aber geringer ist. — Entspricht annähernd der oben angegebenen Zusammensetzung, also dem einen Bestandteil von β). Melikoff u. Pissarjewski (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 411).

	Berechnet für $K_4V_2O_{12},4H_2O$[1]	Gefunden Melikoff u. Pissarjewski.
K_2O	36.1	36.42
V_2O_5	35.0	34.43
O (aktiver)	15.4	16.61

[1] Im Original ist fälschlich $2H_2O$ angegeben; doch führen die Analysenzahlen auf $4H_2O$.

D. *Kaliumvanadylvanadate.* α) $2K_2O,2V_2O_4,V_2O_5,6H_2O$. — 20 g V_2O_5 werden mit SO_2 reduziert, mit einer Lsg. von 10 g V_2O_5 in KOH versetzt, noch mehr KOH bis zur alkalischen Rk. zugefügt, zum Kochen erhitzt, filtriert, eine kalt gesättigte Lsg. von Kaliumacetat hinzugesetzt und auf dem Wasserbade verdampft. Beim Abkühlen scheiden sich kleine Kristalle ab, die aus einem Gemenge von mikroskopischen Oktaëdern und dunkelgrünen vierseitigen Kristallen bestehen. Letztere lösen sich in heißem W., während die dunkelvioletten zurückbleiben. Das dunkelgrüne Filtrat wird wieder mit Kaliumacetat gefällt und bis zum Wiederauflösen erwärmt, worauf sich beim Erkalten schöne grünschwarze Kristalle von α) abscheiden. J. T. Brierley (*Ann.* **232**, (1886) 359; *J. B.* **1886**, 455)

Vgl. auch das Verhalten des grünen Vanadinoxydes zu KOH (ds. Bd. S. 79), ferner W. PRANDTL (*Ber.* **38**, (1905) 657).

			BRIERLEY.	
$2K_2O$	23.17	21.04	21.21	21.58
$2V_2O_4$	41.04	42.02	40.83	40.16
V_2O_5	22.48	23.54	23.90	22.58
$6H_2O$	13.31	11.11	12.82	13.84
$2K_2O,2V_2O_4,V_2O_5,6H_2O$	100.00	97.71	98.76	98.16

β) $5K_2O,2V_2O_4,4V_2O_5,H_2O$. — Bildet sich in dunkelvioletten Oktaëdern neben *α*), ferner, wenn man die Mutterlauge der Natriumverbindung $2Na_2O$, $2V_2O_4,V_2O_5,13H_2O$ (s. S. 161) mit Kaliumacetat kocht. Metallglänzende Kristalle. BRIERLEY.

		BRIERLEY.	
$5K_2O$	30.32	28.24	29.82
$2V_2O_4$	21.48	20.75	22.81
$4V_2O_5$	47.05	47.47	45.98
H_2O	1.15	2.26	1.17
$5K_2O,2V_2O_4,4V_2O_5,H_2O$	100.00	98.72	99.78

E. *Ammoniumkaliumvanadate.* *α*) $(NH_4)_2O,K_2O,2V_2O_5,1^1/_2H_2O$ (*Ammoniumkaliummetavanadat*). — Die konz. Lsg. von 1 Mol. KVO_3 wird in der Siedehitze mit 2 Mol. NH_4Cl zum Sieden erhitzt und über H_2SO_4 fraktioniert kristallisiert. Es entstehen schließlich gelbe Kristalle von *α*). BARAGIOLA (*Dissertation Bern* **1902**).

		BARAGIOLA.
$^1/_2(NH_4)_2O$	9.67	9.90
$^1/_2K_2O$	17.48	18.60
V_2O_5	67.83	66.41
$^3/_4H_2O$	5.02	
$\left(\frac{NH_4}{2}\frac{K}{2}\right)_2O,V_2O_5,{}^3/_4H_2O$	100.00	

β) $^5/_3$ *fach saures Ammoniumkaliumvanadat.* 1. $3\left[\frac{NH_4}{4}\frac{3K}{4}\right]_2O,5V_2O_5,13H_2O$. — Entsteht wie *α*) mit einem großen Ueberschuß von NH_4Cl nach langem Sieden. Rote Flitter. BARAGIOLA.

		BARAGIOLA.
$^3/_4(NH_4)_2O$	2.79	2.73
$^9/_4K_2O$	15.14	15.59
$5V_2O_5$	65.30	64.84
$13H_2O$	16.77	
$3\left[\frac{NH_4}{4}\frac{3K}{4}\right]_2O,5V_2O_5,13H_2O$	100.00	

2. $K_2O,2(NH_4)_2O,5V_2O_5,9H_2O$. — Beim Versetzen einer Ammoniumvanadatlsg. mit Essigs. und Kaliumsilikat und Konzentrieren der roten Lsg. im Vakuum in schönen roten, durchsichtigen Prismen. DITTE (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1844).

F. *Kaliumoxysulfovanadate.* a) $K_4V_2S_6O$ (*Kaliumpyrooxyhexasulfovanadat*). *α*) *Mit 3 H_2O.* — Man behandelt eine Lsg. von KVO_3 in KOH vom spez. Gew. 1.472 unter Luftabschluß und Eiskühlung mit trockenem H_2S. Nach längerer Zeit scheiden sich fest an den Gefäßwandungen haftende Kristalle mit grünem Flächenschimmer ab. — Gleicht in Farbe und Oberflächenglanz vollkommen frisch bereitetem $KMnO_4$. Spez. Gew. 2.1443. Verliert bei langsamem Erhitzen auf 150° sein Wasser; bei raschem Erhitzen schmilzt es im Kristallwasser zu einer kirschroten Fl., die sich bei weiterem Erhitzen unter Sublimation von S und Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes zersetzt. KRÜSS u. OHNMAIS (*Ber.* **23**, (1890) 2547; *Ann.* **263**, (1891) 39). (Vgl. ds. Bd. S. 99).

	Berechnet für $K_4V_2S_6O,3H_2O$	Gefunden Krüss u. Ohnmais. (Mittel)
K	30.0	29.7
V	19.65	19.4
S	36.9	37.0
O	3.1	
H_2O	10.4	10.1

β) *Mit $1^1/_2$ H_2O.* — Aus den Mutterlaugen von α) beim Eindunsten über P_2O_5 in schönen Kristallen erhalten. Spez. Gew. 2.1195. Krüss u. Ohnmais.

	Berechnet für $K_8V_4S_{12}O_2,3H_2O$	Krüss u. Ohnmais. (Mittel)
K	31 62	31.98
V	20.74	20.40
S	38.92	39.16
O	3.25	
H_2O	5.47	5.30

b) *Gemischte Kalium- und Ammoniumsulfovanadate.* (Vgl. d. Bd. S. 100). — Eine Lsg. von $(NH_4)_3VS_4$ in NH_4SH bildet beim Vermischen mit einer Auflösung, die durch Sättigen von KVO_3 in KOH mit H_2S erhalten wurde, schnell reichliche Kristalle von gemischten Kaliumammoniumsulfovanadaten. In diesen Mischkristallen ist neben $(NH_4)_3VS_4$ wahrscheinlich das bislang nicht isolierte normale *Kaliumorthosulfovanadat*, K_3VS_4 vorhanden. Krüss u. Ohnmais.

G. *Kaliumvanadylsulfite.* (Vgl. d. Bd. S. 101 bei IV a). α) $K_2O,2SO_2,3VO_2$. *Blaues Kaliumtrivanadylsulfit.* — Aus KVO_3 in analoger Weise wie das NH_4-Salz (s. ds. Bd. S. 101) gewonnen. Die Kaliumvanadatlsg. darf nicht zu konzentriert angewendet werden, weil sonst bei Zusatz von K_2SO_3 sofort ein blaugrauer Nd. entsteht, der durch Kochen nicht wieder in Lsg. zu bringen ist. — Dunkelblaue mikroskopische Tafeln von rhombischem Umriß. In kaltem und kochendem W. scheinbar unzersetzt mit tiefgrüner Farbe l. Unl. in A. und Ae., doch kann es durch A. nicht wieder ausgefällt werden. Läßt sich nicht umkristallisieren. Beim Aufbewahren tritt Zersetzung ein. Koppel u. Behrendt (*Ber.* **34**, (1901) III. 3932; *Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 182).

			Koppel u. Behrendt.
K_2O	94.28	19.97	19.83 bis 20.59
$2SO_2$	128.12	27.14	27.15 „ 27.94
$3VO_2$	249.60	52.89	52.76 „ 53.63
$K_2O,2SO_23VO_2$	472.00	100.00	

β) $K_2O,2SO_2,VO_2,5^1/_2H_2O[K_2SO_3,VOSO_3,5^1/_2H_2O]$. *Grünes Kaliumvanadylsulfit.* — Analog dem grünen Ammoniumvanadylsulfit (s. ds. Bd. S. 101) in der Wärme und in der Kälte dargestellt. — Hellgrüne, mikroskopische rechteckige Tafeln; in W. scheinbar unzersetzt l., doch nicht umkristallisierbar. In trockenem Zustand dauernd haltbar. Koppel u. Behrendt (*Ber.* **34**, (1901) III. 3932; *Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 184).

			Koppel u. Behrendt.
K_2O	94.28	23.30	23.46 bis 23.78
$2SO_2$	128.12	31.66	31.56 „ 31.73
VO_2	83.20	20.56	20.52 „ 20.93
$5^1/_2H_2O$	99.05	24.48	23.76 „ 24.23
$K_2O,2SO_2,VO_2,5^1/_2H_2O$	404.65	100.00	

H. *Kaliumvanadinsulfate.* a) *Kaliumvanadosulfat*, $K_2SO_4,VSO_4,6H_2O$. — 6 g V_2O_5 werden in 4.5 ccm H_2SO_4 (spez. Gew. 1.18) suspendiert und mit soviel SO_2 behandelt, als nötig ist, um völlige Lsg. zu erreichen. Nach dem Verjagen des überschüssigen SO_2 wird die Fl. durch den elektr. Strom (über den Apparat und die Vorsichtsmaßregeln s. das Original) so lange

reduziert, bis sie rotviolett geworden ist; dann fügt man 11.8 g K_2SO_4 hinzu, elektrolysiert noch etwa eine Viertelstunde und läßt in einer CO_2-Atmosphäre bzw. im Vakuum kristallisieren. — Rotviolette Kristalle; monoklin und isomorph mit den Magnesiumdoppelsulfaten, weniger gefärbt als das entsprechende Ammoniumsalz (s. ds. Bd. S. 102) und, wenn gut getrocknet, auch beständiger. In trockener Luft unter geringer Verwitterung einige Tage haltbar; an feuchter Luft zerfließlich unter Grünfärbung. Leichter l. als das NH_4-Salz. PICCINI u. MARINO (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 204; **32**, (1902) 61).

			PICCINI u. MARINO.
2K	78.30	18.22	18.36
V	51.20	11.91	11.41 bis 11.85
$2SO_4$	192.12	44.71	44.70
$6H_2O$	108.12	25.16	25.47
$K_2SO_4,VSO_4,6H_2O$	429.74	100.00	

b) *Kaliumvanadisulfat.* $VK(SO_4)_2,12H_2O$. [*Vanadikaliumalaun*]. — Man löst V_2O_5 in verd. $H_2SO_4(V : SO_3 = 1 : 1)$ unter Zusatz von H_2SO_3; zur filtrierten blauen Lsg. setzt man die berechnete Menge K_2SO_4; durch Reduktion mit dem negativen Pol des Elementes wird die Fl. grün und gibt leicht Kristalle von b). — Durchsichtige, grünlich violette Kristalle, äußerst leicht, schon bei 20° im Kristallwasser schmelzbar. Regulär, dyakisdodekaedrisch. Kombination von {100}, {111}, π{210}? — Keine Spaltbarkeit, muscheliger Bruch, Glasglanz. $D^{20}/_4$ 1.782). — In W. sehr ll., kristallisiert nur bei niederer Temp. (0° bis 10°) aus der dicken sirupösen Fl. In 100 T. W. lösen sich bei 10° 198.4 T. des Salzes. Die verd. Lsgg. sind gelb, die konzentrierteren braungelb, die äußerst konzentrierten grün. — An der Luft bei niederer Temp. nur langsam veränderlich; über H_2SO_4 verlieren die Kristalle einen Teil ihres W., bei 100° verlieren sie in zwölf Stdn. 35 %, bei 230° werden sie wasserfrei. PICCINI (*Z. anorg. Chem.* **11**, (1896) 106; **13**, (1897) 441). Vgl. auch A. BÜLTEMANN (*Z. f. Elektrochem.* **10**, (1904) 141).

			PICCINI.
K_2O	94	9.44	7.81
V_2O_3	150	15.06	10.12 bis 10.35
$4SO_3$	320	32.13	
$24H_2O$	432	43.37	42.95
$K_2V_2(SO_4)_4,24H_2O$	996	100.00	

c) *Kaliumvanadylsulfate.* — Man mischt Lsgg. von K_2SO_4 und mehr als 1 Mol. VO_2,SO_3, dampft zum Sirup ein und fällt mit A. Hellblauer Nd., leicht in W. l. — Die Lsg. von gleichen Mol. K_2SO_4 und Vanadylsulfat trocknet zum blaßblauen, undurchsichtigen Gummi ein, welches langsam hart wird und dann muschligen Bruch zeigt. BERZELIUS. — GUYARD (*Bull. Soc. Chim. Paris* [2] 25, (1876) 353) erwähnt kurz durch Zusammenkristallisieren der Komponenten erhaltene, dem Kuprikaliumsulfat ähnliche Kristalle, welche er jedoch nicht als chemische Verbindung auffaßt. — Nach GERLAND (*Ber.* **11**, (1878) 104) trocknen die Lsgg. von $2VO_2,3SO_3$ und K_2SO_4 zu gleichen Mol. neben konz. H_2SO_4 zum klaren Sirup ein, aus welchem sich nach vielen Tagen ein hellblaues Pulver abscheidet, in W. sehr langsam, in verd. A. noch weniger l.

α) $K_2SO_4,2VOSO_4$. *Kaliumdivanadylsulfat.* — Aus KVO_3 in der beim entsprechenden NH_4-Salz (ds. Bd. S. 108) angegebenen Weise dargestellt. — Aeußerlich und im Verhalten dem NH_4-Salz sehr ähnlich; in W. ll. Ueber das Leitvermögen seiner Lsgg. s. das Original. KOPPEL u. BEHRENDT (*Ber.* **34**, (1901) III. 3929; *Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 174).

			KOPPEL u. BEHRENDT.
K_2O	94.27	18.81	18.58 bis 18.72
$2VO_2$	166.42	33.22	33.01 „ 33.65
$3SO_3$	240.18	47.97	47.81 „ 48.61
$K_2SO_4,2VOSO_4$	500.87	100.00	

weißer kristallinischer Nd., der sogleich (vgl. oben bei α) abfiltriert und mit verd. HFl gewaschen wird, bis das Filtrat einen Nd. in einer KFl-Lsg. hervorbringt. — Kleine, mikroskopische, zugeschärfte vierseitige Prismen. Verliert beim Trocknen an der Luft den ursprünglichen schwachen Glanz und zersetzt sich unter B. von HFl, behält aber Kristallform und Farbe. Beim Trocknen über konz. H_2SO_4 wird es vollständig verändert und färbt sich rotbraun. Das trockene Salz verliert bei 100° noch etwas HFl. Beim Glühen schmilzt es und hinterläßt Kaliumvanadat, gleichzeitig verflüchtigt sich etwas Vanadin. — Ursprünglich bildet sich wahrscheinlich eine höher fluorierte Verb., vielleicht ein *Kaliumvanadiumpentafluorid.* PETERSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **40**, (1889) 272).

				Petersen.	
2K	78.2	32.52		32.20	
V	51.3	21.33	21.01	21.28	20.95
5Fl	95.0	39.50		39.21	
O	16.0	6.65			
$2KFl,VOFl_3$	240.5	100.00			

Das Salz wurde nach vollständigem Trocknen analysiert. PETERSEN.

γ) $6KFl,V_2O_5,2VOFl_3,2H_2O$. (*Blättriges Kaliumfluoxyvanadat*). — V_2O_5 löst sich leicht und unter Erwärmung in einer Lsg. von $KHFl_2$. Beim Erkalten setzen sich aus der Lsg. gelbe kristallinische Kügelchen ab, die aus Anhäufungen von wahrscheinlich hexagonalen Täfelchen bestehen. In W. mit tiefgelber Farbe und saurer Reaktion l.; das trockene Salz riecht nicht nach HFl und greift Glas nur langsam an. Es wird von konz. H_2SO_4 nicht gelöst und nicht zersetzt. BAKER (*Ber.* **11**, (1878) 1722; *J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 388).

		Baker. (Mittel)
6K	28.78	29.64
4V	25.18	27.18
12Fl	27.89	27.95
7O	13.73	
$2H_2O$	4.41	4.65
$6KFl,V_2O_5,2VOFl_3,2H_2O$	99.99	

Nach PETERSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **40**, (1889) 292) kommt diesem Salze eher die Formel $3KFl,2VO_2Fl,H_2O$ (vgl. ε) zu (ber. K = 29.55 %; V = 25.85 %; Fl = 23.94 %; H_2O = 4.54 %).

δ) $2KFl,VO_2Fl$. (*Kaliumvanadiumdioxyfluorid*). — 1. Man löst V_2O_5 unter Erwärmen auf dem Wasserbade in HFl und versetzt mit KOH bis zur schwach sauren Rk. Es scheiden sich schwer lösl. weiße Salze ab, von denen die gelbe Fl. noch heiß abfiltriert wird. Beim Erkalten kristallisiert das Salz daraus in ziemlich großen, schön goldgelben Kristallen. — 2. Der braungelbe Rückstand, den man erhält, wenn man die Lsg. des V_2O_5 in HFl fast bis zur Trockne abdampft, wird wieder in W. gelöst und in eine heiße Lsg. von KFl hineinfiltriert. Beim Erkalten kristallisiert das Salz aus. — 3. V_2O_5-Hydrat löst sich in einer heißen Lsg. von KFl nach Zusatz von ein wenig HFl leicht auf. Aus der von den schwer l. weißen Salzen abfiltrierten Lsg. erhält man das Salz. PETERSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **40**, (1889) 278). — 4. Entsteht auch beim Umkristallisieren von $3KFl,2VO_2Fl$ (s. unten) aus KFl-Lsg. sowie 5. beim Schmelzen von V_2O_5 mit KFl. EPHRAIM (*Ber.* **36**, (1903) I, 1182; *Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 77). — Strohgelbe bis goldgelbe, stark glänzende, mit bloßem Auge sichtbare, sechsseitige, gerade abgeschnittene Prismen; in W. mit gelber Farbe ll.; die Farbe der Lsg. wird heller beim Erhitzen und verschwindet ganz beim Zusatz von Säuren. Nach F. EPHRAIM (*Ber.* **36**, (1903) 1183) ist die Farbe des reinen Salzes wahrscheinlich weiß; da es sich aber bei Gegenw. von W. immer, wenn auch nur spurenweise, in KFl und das mit gelber Farbe l. Salz $3KFl,2VO_2Fl$ (s. unten) spaltet, hat es immer einen mehr oder weniger gelben Schimmer. In KFl-Lsg. farblos löslich. — Kann über konz.

H_2SO_4 getrocknet werden. Verändert sich nicht bei 100° und läßt sich durch vorsichtiges Erhitzen unzersetzt schmelzen; hinterläßt beim Glühen Kaliumvanadat. PETERSEN. — Läßt sich aus W. nicht unverändert (vgl. unten), wohl aber aus KFl-Lsg. umkristallisieren. PETERSEN. EPHRAIM. — Ueber die Einwirkung von H_2O_2 auf $2KFl,VO_2Fl$ s. MELIKOFF u. KASANEZKY (*Z. anorg. Chem.* **28**, (1901) 242).

			PETERSEN 1.	PETERSEN 2.	PETERSEN 3.	EPHRAIM
2K	78.2	35.79		36.09		36.16 bis 35.61
V	51.3	23.48	22.60	23.27	23.45	23.13 „ 23.54
3Fl	57.0	26.09	26.03	25.76		
2O	32.0	14.64				
$2KFl,VO_2Fl$	218.5	100.00				

1. dargestellt nach (1), 2. nach (2), 3. nach (3).

ε) $3KFl,2VO_2Fl$. — Wird erhalten, wenn man δ) aus W. umkristallisiert. — Gelbe, strahlige Aggregate; etwas heller als das vorhergehende, verhält sich beim Erhitzen ganz gleich. PETERSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **40**, (1889) 279). Geht beim Umkristallisieren aus KFl-Lsg. in δ) über. EPHRAIM (*Ber.* **36**, (1903) I, 1182). — Von PICCINI u. GIORGIS (*Gazz. Chim. Ital.* **22**, (1892) 55) durch Einw. von V_2O_5 auf KFl in gelblichen, perlmutterglänzenden Blättchen, die sehr beständig sind und sich in W. mit intensiv gelber Farbe lösen, erhalten.

			PETERSEN.	PICCINI u. GIORGIS.
3K	117.3	30.96		30.69
2V	102.6	27.08	27.22	26.86
5Fl	95.0	25.07	25.15	25.20
4O	64.0	16.89		
$3KFl,2VO_2Fl$	378.9	100.00		

d) *Kaliumvanadiumoxyfluoride mit Fluorwasserstoff.* α) $3KFl,HFl,2VOFl_3$ (*Wasserstoffkaliumvanadiumoxytrifluorid*). — Löst man c, α) oder β) auf dem Wasserbade in HFl auf, so bildet sich beim Erkalten ein farbloses schön kristallisierendes Salz, das mit nicht zu verd. HFl. ausgewaschen und an der Luft getrocknet wird. — Seidenglänzende, mikroskopische, scheinbar rechtwinklige, am Ende gerade abgeschnittene Prismen. An der Luft anscheinend unverändert haltbar, doch riecht es während des Trocknens schwach nach HFl. Das getrocknete Salz verändert bei 100° sein Gewicht und sein Aussehen nur unbedeutend; beim Glühen verhält es sich wie α) und β). PETERSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **40**, (1889) 274).

			PETERSEN.	
3K	117.3	26.48		
2V	102.6	23.16	22.71	22.80
10Fl	190.0	42.90	42.83	
2O	32.0	7.23		
H	1.0	0.23		
$3KFl,HFl,2VOFl_3$	442.9	100.00		

β) $3KFl,3HFl,2VOFl_3$ (*Nadelförmiges Kaliumfluoxyvanadat*). — Wenn man γ) in warmer, wss. HFl löst, so scheiden sich beim Erkalten lange, dünne, büschel- oder pinselförmig gruppierte Nadeln eines nahezu farblosen Salzes aus, das getrocknet noch nach HFl riecht, Glas rasch angreift und von kalter konz. H_2SO_4 unter Aufbrausen zersetzt wird. Aus einer Lsg. in wss. $HKFl_2$ kristallisiert das Salz unverändert wieder aus. H. BAKER (*Ber.* **11**, (1878) 1723; *J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 391).

		BAKER (Mittel).
3K	24.32	24.98
2V	21.28	21.09
12Fl	47.14	45.98
2O	6.63	
3H	0.62	
$3KFl,3HFl,2VOFl_3$	99.99	

Ist nach PETERSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **40**, (1889) 290) identisch mit dem vorhergehenden.

e) Sog. *Kaliumfluorvanadate.* — Durch Zusammenschmelzen von KFl und V_2O_5 will A. DITTE (*Compt. rend.* **105**, (1887) 1067; *J. B.* **1887**, 568) die Verbindungen: V_2O_5,8KFl,2 bzw. $3H_2O$ — V_2O_5,4KFl — V_2O_5,4KFl,2 bzw. $3H_2O$ — $3V_2O_5$,4KFl,4 oder $6H_2O$ — $2V_2O_5$,2KFl,$8H_2O$; $3V_2O_5$,2KFl,$5H_2O$ — $4V_2O_5$,2KFl,$8H_2O$ erhalten haben. Nach EPHRAIM (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 71) existieren jedoch diese Verbb. nicht; beim Zusammenschmelzen von KFl und V_2O_5 bildet sich vielmehr nur das Doppelfluorid 2KFl,VO_2Fl, sowie bei Gegenwart von überschüssigem V_2O_5, auch saures Vanadat. (Vgl. d. Bd. S. 116.)

L. *Kaliumvanadichlorid.* α) $KVCl_4$ [KCl,VCl_3]. — Beim Vermischen von VCl_3,$6H_2O$ (s. d. Bd. S. 118) mit KCl in konz. HCl entstanden grüne Kristalle, welche wahrscheinlich die Zusammensetzung $KVCl_4$ besitzen (gef. V = 22.41 %; ber. 22.03 %). J. LOCKE u. G. H. EDWARDS (*Am. Chem. J.* **20**, (1898) 594; *Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 378).

β) Es existiert vermutlich K_2VCl_5[2KCl,VCl_3]. — Himbeerrot gefärbt, analog dem Rubidiumsalze (vgl. S. 152), doch wurde die Existenz nur qualitiv nachgewiesen. STÄHLER (*Ber.* **37**, (1904) IV, 4411).

M. *Kaliumvanadinphosphorverbindungen.* I. *Kaliumvanadiumphosphate.* a) *Luteokaliumvanadiumphosphate* (vgl. d. Bd. S. 125, 126). α) $2K_2O$,V_2O_5,P_2O_5. — Als gelbe Kristallmasse beim Eindampfen äquimolekularer Mengen KH_2PO_4 und KVO_3 auf dem Wasserbade erhalten. Die Lsg. gibt mit $BaCl_2$ und $AgNO_3$ Ndd. FRIEDHEIM u. K. MICHAELIS (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 449).

β) K_2O,$2V_2O_5$,P_2O_5,$7H_2O$. — Bildet sich bei der Einw. verd. H_3PO_4 auf eine Lsg. von KVO_3. Gelbes, körniges Salz. FRIEDHEIM u. SZAMATÓLSKI (*Ber.* **23**, (1890) 1532).

γ) $3K_2O$,$2V_2O_5$,$2P_2O_5$,$5H_2O$. — Schied sich als rein gelbes Produkt aus der Mutterlauge der Purpureoverbindungen $13K_2O$,$22V_2O_5$,$2P_2O_5$,$58H_2O$ und $15K_2O$,$25V_2O_5$,$2P_2O_5$,$76H_2O$ aus. FRIEDHEIM u. MICHAELIS (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 446).

			FRIEDHEIM u. MICHAELIS.
$3K_2O$	282	27.62	27.48
$2V_2O_5$	364.8	35.74	35.68
$2P_2O_5$	284	27.82	27.72
$5H_2O$	90	8.82	9.12
$3K_2O$,$2V_2O_5$,$2P_2O_5$,$5H_2O$	1020.8	100.00	100.00

δ) $3K_2O$,$6V_2O_5$,$4P_2O_5$,$21H_2O$. — Entsteht beim Kochen von Magnesiumammoniumphosphat mit einer konz. Lsg. von Kaliumdivanadat als gelbe, körnige Masse. Die Lsg. des Salzes wird durch $AgNO_3$ rot, durch $HgNO_3$ und $TlNO_3$ gelb gefällt. W. GIBBS (*Am. Chem. J.* **7**, (1885—1886) 214; *J. B.* **1885**, 527).

			GIBBS.	
$3K_2O$	283	12.16	24.42	71.31
$6V_2O_5$	1098	47.18	46.89	
$4P_2O_5$	568	24.41	12.38	28.69
$21H_2O$	378	16.25	16.31	
$3K_2O$,$6V_2O_5$,$4P_2O_5$,$21H_2O$	2327	100.00	100.00	

b) *Purpureokaliumvanadiumphosphate.* α) $7K_2O$,$12V_2O_5$,P_2O_5,$26H_2O$. — Wird am besten durch Umsetzung des Ammoniumsalzes (s. d. Bd. S. 127) mit KCl erhalten. Verhält sich wie das analoge Ammoniumsalz. FRIEDHEIM u. SZAMATÓLSKI (*Ber.* **23**, (1890) 1530) u. SZAMATÓLSKI (*Inaug.-Diss. Berlin* 1890).

β) $13K_2O$,$22V_2O_5$,$2P_2O_5$,$58H_2O$. — Stark verdünnte Lsgg. von 2 Mol. KH_2PO_4 und 1 Mol. KVO_3 werden in der Kälte miteinander vermischt und erwärmt. Nach dem Erkalten scheiden sich tiefrotbraune, beinahe schwarz gefärbte rechteckige Täfelchen in großer Menge aus, die abgesaugt und auf Thon getrocknet werden. FRIEDHEIM u. MICHAELIS (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 446).

			Friedheim u. Michaelis.
$13K_2O$	1222	18.62	18.84
$22V_2O_5$	4012.8	61.14	61.20
$2P_2O_5$	284.0	4.32	4.32
$58H_2O$	1044	15.91	15.71
$13H_2O,22V_2O_5,2P_2O_5,58H_2O$	6562.8	99.99	100.07

γ) $15K_2O,25V_2O_5,2P_2O_5,76H_2O$. — Schied sich als zweite Kristallisation aus der Mutterlauge von β) aus.

			Friedheim u. Michaelis.
$15K_2O$	1410	18.49	18.54
$25V_2O_5$	4560	59.84	59.39
$2P_2O_5$	284	3.72	3.75
$76H_2O$	1368	17.95	18.08
$15K_2O,25V_2O_5,2P_2O_5,76H_2O$	7622	100.00	99.76

II. *Kaliumvanadylvanadiumphosphate.* α) $5K_2O,12VO_2,6V_2O_5,12P_2O_5,40H_2O$ (*Kaliumphosphovanadicovanadat*). — Scheidet sich in schwarzen körnigen Kristallen ab, wenn eine heiße Mischung von Kaliumdivanadat und viel überschüssigem K_2HPO_4 mit einer Lsg. von VO_2 in überschüssiger HCl versetzt wird. — Anscheinend würfelförmige, tiefdunkelgrüne Kristalle; unl. in salzhaltigem W., l. in reinem heißem W. unter Zersetzung (vgl. unten). W. Gibbs (*Am. Chem. J.* **7**, (1885—1886) 222).

				Gibbs.	
$5K_2O$	472	9.46		9.11	
$12VO_2$	999	20.02	19.84		19.59
$6V_2O_5$	1096	21.96	22.02		21.72
$12P_2O_5$	1704	34.14	34.38		34.49
$40H_2O$	720	14.42		14.38	
$5K_2O,12VO_2,6V_2O_5,12P_2O_5,40H_2O$	4991	100.00			

Vgl. ferner den Nachtrag.

β) $7K_2O,14VO_2,6V_2O_5,12P_2O_5,52H_2O$. — Kristallisiert aus der Lsg. von α) in heißem W. in schönen grünen Kristallen. W. Gibbs.

				Gibbs.	
$7K_2O$	661	11.88		12.37	
$14VO_2$	1166	20.96	21.06	21.26	21.16
$6V_2O_5$	1096	19.71	19.82	19.80	19.58
$12P_2O_5$	1704	30.63			
$52H_2O$	936	16.82		17.09	
$7K_2O,14VO_2,6V_2O_5,12P_2O_5,52H_2O$	5563	100.00			

N. *Kaliumvanadinkohlenstoffverbindungen.* I. *Kaliumvanadinoxalate.* a) *Kaliumvanadioxalat.* $K_3V(C_2O_4)_3,3H_2O$ [$3K_2O,V_2O_3,6C_2O_3,6H_2O$]. — Wird wie das Ammoniumvanadioxalat (s. d. Bd. S. 129) aus 5 g V_2O_5, 10 g Oxalsäure und 15 g Kaliumoxalat dargestellt. — Schöne grüne monokline Kristalle, ähnlich denen des Ammoniumsalzes. L. in W., unl. in A. Die wss. Lsgg. fallen mit NH_3 und $CaCl_2$ sofort und vollständig aus. Das Pulver der zerriebenen Kristalle ist grün, verliert bei 100° alles W., bleibt aber grün und vollkommen in W. löslich. Piccini u. Brizzi (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 402). Vgl. auch A. Bültemann (*Z. f. Elektrochem.* **10**, (1904) 141).

				Piccini u. Brizzi.	
3K	117	24.08			
V	51	10.49	10.69	10.79	10.62
$3C_2O_4$	264	54.32		53.81	
$3H_2O$	54	11.11	11.38		10.50
$K_3V(C_2O_4)_3,3H_2O$	486	100.00			

b) *Kaliumdivanadyloxalat*, $K_2C_2O_4,2VOC_2O_4,4H_2O$. — Wird erhalten, wenn man 1 Mol. V_2O_5, 2 Mol. Oxalsäure und 2 Mol. saures Kaliumoxalat unter Erwärmen in W. löst und die Lsg. nach vollständiger Reduktion einengt. Es scheiden sich blaue Kristalle ab, die von Verunreinigungen mechanisch getrennt werden. Dieselbe Verb. wurde auch bei An-

wendung einer relativ größeren Menge von Kaliumoxalat erhalten. — Reinblau, luftbeständig, in W. ll. und daraus umkristallisierbar. KOPPEL u. GOLDMANN (*Z. anorg. Chem.* **36**, (1903) 286).

			Koppel u. Goldmann. I.	Koppel u. Goldmann. II. (umkrist.)
K_2O	94.3	17.18	17.12 bis 17.25	
$2VO_2$	166.4	30.33	29.97 „ 30.49	30.16 bis 30.42
$3C_2O_3$	216.0	39.37	39.11 „ 39.28	38.55 „ 38.95
$4H_2O$	72.0	13.12	i. M. 13.37	
$K_2C_2O_4,2VOC_2O_4,4H_2O$	548.7	100.00		

c) *Kaliumvanadiumoxalat*, $3K_2O,V_2O_5,4C_2O_3,6H_2O$. — Darstellung analog der des entsprechenden Ammoniumsalzes (s. d. Bd. S. 130). ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 369; *Ber.* **26**, (1893) II. 1191). — Ueber die Leitfähigkeit des Salzes: ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* **11**, (1896) 236).

			Rosenheim.	
$3K_2O$	282	32.77	32.79	
V_2O_5	182.4	21.19	21.06	
$4C_2O_3$	288	33.47	33.31	33.50
$6H_2O$	108	12.57		
$3K_2O,V_2O_5,4C_2O_3,6H_2O$	860.4	100.00		

II. *Kaliumvanadyltartrat.* — Löst man V_2O_5 in überschüss. Weinstein, so tritt Reduktion ein; beim Eindampfen hinterbleibt eine rötlichblaue, rissige M., weche sich ohne Fällung in NH_3 mit purpurroter Farbe löst. BERZELIUS.

III. *Kaliumvanadincyanide.* a) *Kaliumvanadocyanid*, $K_4V(CN)_6,3H_2O$. — Dargestellt durch Reduktion einer essigsauren Lsg. von $V(OH)_3$ mittels Kaliumamalgam, Vermischen mit einer Lsg. von KCN und Fällen mit Alkohol. PETERSEN (*Ber.* **36**, (1903) II. 1911). Ueber die Einzelheiten der Darst. s. *Z. anorg. Chem.* **38**, (1904) 345. — Braungelbe, anscheinend tetragonale Prismen, am Ende schräg abgeschnitten; in W. mit brauner Farbe ll., in A. und Ae. anscheinend unl. Das feuchte Salz wird an der Luft schnell dunkelblau, augenscheinlich unter B. von Kaliumvanadicyanid (s. unten); durch weitere Oxydation verschwindet die Farbe wieder. Die wss. Lsg. wird durch Ferrosalze braun, durch Cd-Salze grau, durch Cu-Salze rein weiß, durch Manganosalze lichtgelb, durch Co-Salze braun gefällt. Silbersalze werden unter Ausfällung von schwarzem met. Ag reduziert; $HgCl_2$ wird zu HgCl reduziert. — Beim Stehen im Exsikkator verliert das Salz seinen Glanz und wahrscheinlich etwas Kristallwasser PETERSEN (*Z. anorg. Chem.* **38**, (1904) 345).

		Petersen.	
4K	37.46	37.84	37.99
V	12.25	12.39	12.60
6(CN)	37.36	36.94	37.57
$3H_2O$	12.93	12.26	
$K_4V(CN)_6,3H_2O$	100.00		

b) *Kaliumvanadicyanid.* $K_3V(CN)_6$. — Entsteht beim Versetzen der schwach chlorwasserstoffsauren Lsg. von VCl_3 mit einer konz. Lsg. von KCN. Die Mischung nimmt eine weinrote Farbe an, auf Zusatz von A. unter Kühlung fällt $K_3V(CN)_6$ aus. — Große, scheinbar rhombische, aber schief auslöschende Kristalle, die den analogen Salzen anderer Sesquioxyde isomorph zu sein scheinen. In W. ll., in A. unl. Die wss. Lsgg. zersetzen sich unter Abscheidung von Vanadicyanid; sie sind beständiger bei Gegenw. von überschüssigem KCN. Mit Metallsalzen erhält man farbige Ndd. von Doppelcyaniden. LOCKE u. EDWARDS (*Am. Chem. J.* **20**, (1898) 594; *C.-B.* 1898, II. 627).

			Locke u. Edwards.
3K	117.45	36.15	36.47
V	51.2	15.76	15.89
6C	72.00	22.16	21.80
6N	84.24	25.93	26.36
$K_3V(CN)_6$	324.89	100.00	100.52

c) $4KCN,K_4V_2O_7.14H_2O$ [*Kaliumpyrovanadat-Cyankalium*]. — Elektrolysiert man eine Lsg. von KVO_3 und KCN, so bildet sich an der Kathode dunkelbraunes Kaliumvanadit ($K_2V_4O_9,7H_2O$; vgl. S. 132), von welchem sich noch mehr bei kurzer Erwärmung auf dem Wasserbade und Stehenlassen der Lsg. abscheidet. Das schwach gelbliche Filtrat davon liefert bei weiterem Einengen schneeweiße, prismatische Kristalle. — Riecht beim Stehen an der Luft nach HCN; der CN-Gehalt nimmt ständig ab; verliert dabei Glanz und Kristallform. Unl. in Alkohol. Petersen (*Z. anorg. Chem.* **38**, (1904) 343).

	Berechnet für $4KCN,K_4V_2O_7.14H_2O$	Gefunden Petersen.	
8K	35.43	35.3	
2V	11.58	11.6	12.0
4CN	11.78	11.0	11.2

IV. *Kaliumvanadinrhodanide.* a) *Kaliumvanadirhodanid,* $3KCNS,V(CNS)_3,4H_2O$. — 1. Entsteht analog dem Kaliumvanadicyanid, wenn man die Lsg. des VCl_3 mit einer alkoholischen KCNS-Lsg. versetzt und die filtrierte und konzentrierte Fl. kristallisieren läßt. Locke u. Edwards (*Am. Chem. J.* **20**, (1898) 594). — 2. Man rührt V_2O_5 und H_2SO_4 im Verhältnis $V:SO_3$ zusammen, reduziert mit SO_2, erhitzt auf dem Wasserbade bis das SO_2 verjagt ist, und reduziert dann die Fl. mit dem negativen Pol eines Elementes bis sie grün geworden ist und durch KOH grün ausfällt. Dann setzt man die berechnete Menge KCNS hinzu und dampft auf dem Wasserbade ein. Der Rkstd. wird mit 95%igem A. extrahiert, die Lsg. wieder eingedampft und mit A. von neuem ausgezogen und diese Operation nochmals wiederholt. Schließlich wird das Salz aus W. umkristallisiert. A. Cioci (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 308). — Dunkelrote, fast schwarze Kristalle, Locke u. Edwards, lebhaft rote Kristalle mit wechselnden Reflexen; ihr Pulver ist dunkelrot. Verliert das Kristallw. über H_2SO_4 oder beim vorsichtigen Erhitzen auf 100°; zersetzt sich bei 110° unter Aufblähen, schmilzt bei höherer Temp. und hinterläßt schließlich eine schwarze Masse. — In W. äußerst ll.; anfangs ist die Lsg. braunrot, nach einiger Zeit grün; beim Erwärmen wird sie wieder braunrot. In A. mit grüner Farbe l., in Ae. schwer l. gleichfalls mit grüner Farbe. Frisch bereitete und ältere Lsgg. geben mit NH_3, den Hydroxyden u. Karbonaten der Alkalien und alkalischen Erden, sowie mit $(NH_4)_2S$ Ndd. von $V(OH)_3$, die bald braun werden. Die Lsgg. von $K_3V(CNS)_6,4H_2O$ werden durch Mg-, Zn-, Cd-, Mn-, Co- und Ni-Salze nicht gefällt; nach dem Ansäuern mit HCl färben sie Ferrisalze blutrot und die entstandene Färbung wird von Ae. aufgenommen. $CuSO_4$ gibt einen schwarzen, $HgNO_3$ einen grauen Nd.; beide Ndd. werden nach einiger Zeit weiß. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ fällt nach längerer Zeit weiß, $AgNO_3$ gibt eine rotbraune Fllg., die nachher violett und grau und durch NH_3 schwarz wird. A. Cioci (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 308).

				Locke u. Edwards.			Cioci.	
3K	117	19.90		19.52			20.05	
V	51	8.67	8.55	8.22	8.79	8.62	8.59	8.52
6C	72	12.25						
6N	84	14.29		14.73			14.19	
6S	192	32.65		33.23				
$4H_2O$	72	12.24		13.09		12.21		12.31
$K_3V(CNS)_6,4H_2O$	588	100.00						

b) *Kaliumvanadylrhodanid.* $K_2VO(CNS)_4,5H_2O$. — Ueber die Darst. vgl. beim entspr. Ammoniumsalz (ds. Bd. S. 132). Man verwendet eine ev. mit KOH neutralisierte konz. Vanadylsulfatlösung, die mit überschüssigem KCNS versetzt wird. Wegen der beträchtlichen Konzentration fällt gewöhnlich viel K_2SO_4 aus, das vor dem Ausschütteln mit Aethylacetat abfiltriert wird. — Bisweilen zentimeterlange, tiefblaue Prismen. Rhombisch. a : b : c = 0.9163 : 1 : 0.5469. Komb. m{110}, d{101}, q{011}; isomorph mit dem entspr. NH_4-Salz. STEINMETZ. — Die Kristalle verlieren an der Luft ihren Glanz; im übrigen sind sie beständig. Ll. in W., A., Ae., Amylalkohol und Aethylacetat; läßt sich aus letzterem umkristallisieren. KOPPEL u. GOLDMANN (*Z. anorg. Chem.* **36**, (1903) 292).

			KOPPEL u. GOLDMANN.
2K	79.3	16.75	16.40 bis 16.95
VO	67.2	14.37	14.12 „ 14.53
4CNS	232.0	49.63	49.50 „ 50.02
$5H_2O$	90.0	19.25	i. M. 19.08
$K_2VO(CNS)_4,5H_2O$	468.5	100.00	

Vanadin und Rubidium.

A. *Rubidiumvanadinsulfate.* a) *Rubidiumvanadosulfat.* $Rb_2SO_4,VSO_4,6H_2O$. — Darstellung analog der des entspr. Kaliumsalzes (s. d. Bd. S. 141); es wird dabei gemengt mit Rubidiumvanadinalaun (s. unten) erhalten, von dem es mechanisch getrennt wird. — Hellviolette, monokline Kristalle, ähnlich den entsprechenden NH_4- und K-Verbb. Weniger leicht l., wird an der Luft infolge von Wasserverlust undurchsichtig. PICCINI u. MARINO (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 62).

			PICCINI u. MARINO.	
2Rb	170.80	32.71		
V	51.2	9.80	9.35	9.80
$2SO_4$	192.12	36.79	36.68	
$6H_2O$	108.12	20.70	20.57	
$Rb_2SO_4,VSO_4,6H_2O$	522.24	100.00		

b) *Rubidiumvanadisulfat.* $RbV(SO_4)_2,12H_2O$ [*Vanadinrubidiumalaun*]. — Zur Darst. wird V_2O_5 mit W. behandelt, welches H_2SO_4 im Verhältnis V : SO_3 enthält und die Lsg. auf dem Wasserbade mit Hilfe von SO_2 vervollständigt. Die filtrierte blaue Lsg. wird mit der berechneten Menge Rb_2SO_4 versetzt und elektrolytisch reduziert, bis sie grün geworden ist. Sie gibt dann leicht durchsichtige, bläulich-violette Kristalle. PICCINI (*Z. anorg. Chem.* **11**, (1896) 112). — Regulär, dyakisdodekaedrisch; {111}, {100}, π{210}. Keine Spaltbarkeit, muscheliger Bruch, Glasglanz. BARTALINI. — Weniger lösl. als der Ammoniumalaun; die konz. Lsgg. sind grün, die verd. gelb oder braungelb und werden auf Zusatz von SS. grün. Die Mutterlaugen des Rb-Alauns werden bei Luftzutritt leicht blau. — An der Luft oberflächlich etwas mehr veränderlich als der Ammoniumalaun, erleidet aber innerhalb 24 Stdn. keine Gewichtsveränderung. Bei 100° verliert es W. und wird gelblich grün; bei 230° wasserfrei, über 300° tiefgehende Zersetzung. Das entwässerte Salz löst sich nicht mehr in Wasser. — PICCINI. — $D^{20°}_{4°}$ 1.915, Löslichkeit bei 10° in 100 T. W. 2.56. PICCINI (*Z. anorg. Chem.* **13**, (1897) 446); s. dort auch über die Brechungsindices.

			PICCINI.		
			I.		II.
Rb_2O	186	17.10			
V_2O_3	150	13.78	13.40	13.60	
$4SO_3$	320	29.41			
$24H_2O$	432	39.71			39.80
$Rb_2V_2(SO_4)_4,24H_2O$	1088	100.00			

S. hierzu noch A. BÜLTEMANN (*Z. f. Elektrochem.* **10**, (1904) 141).

B. *Rubidiumvanadichlorid.* Rb_2VCl_5,H_2O ($2RbCl,VCl_3,H_2O$). [*Rotes Vanadinrubidiumchlorid*]. — 3 g $VCl_3,6H_2O$ und 2 g RbCl werden in wenig W. gelöst und auf dem Wasserbade unter Einleiten von HCl eingedampft. Die grünbraune Lsg. wird reingrün, und ein himbeerrotes Kristallmehl fällt aus, das auf Pt-Schwamm abfiltriert und mit abs. A. gewaschen wird. — In W. und A. schwer l., verändert sich unter W. allmählich und geht mit grüner Farbe in Lösung. A. STÄHLER (*Ber.* **37**, (1904) IV, 4411). An die Stelle von Rb können im Rubidiumvanadichlorid auch K, Mg, NH_4 und Cs treten. STÄHLER.

	Berechnet für Rb_2VCl_5,H_2O	Gefunden STÄHLER.
Rb	40.95	41.13
V	12.28	12.33
Cl	42.50	42.64

Vanadin und Cäsium.

A. Cs_2O,V_2O_5. *Cäsiummetavanadat. Normales Cäsiumvanadat.* $CsVO_3$. — Durch Kochen von 3.65 g V_2O_5 mit 6.5 g Cs_2CO_3 in 25 ccm W.; beim Abkühlen der filtrierten und schwach eingedampften Lsg. scheidet es sich kristallinisch aus. C. CHABRIÉ (*Ann. Chim. Phys.* [7] **26**, (1902) 228).

			CHABRIÉ.	
Cs	132.9	57.26	56.40	
V	51.2	22.06	21.98	22.05
3O	48.00	20.68		
$CsVO_3$	232.10	100.00		

B. *Cäsiumvanadisulfat.* $CsV(SO_4)_2,12H_2O$. [*Vanadincäsiumalaun*]. — Darstellung der des Rubidiumvanadinalauns völlig analog (vgl. d. Bd. S. 151). — Blaßrubinrote bis amethystviolette Kristalle. Regulär, dyakisdodekaedrisch {111}, π{210}, {100}. Durchscheinend oder halbdurchscheinend, sehr zerbrechlich. Keine Spaltbarbeit, muscheliger Bruch, glasig metallischer Glanz. $D^{20^\circ}_{4^\circ}$ 2.033. — In kaltem W. sehr wenig l.; 100 T. W. lösen bei 10° nur 0.464 T. des Salzes. In heißem W. bedeutend leichter l., so daß sich das Salz leicht durch Umkristallisieren reinigen läßt. Die heiß bereiteten neutralen Lsgg. sind gelb oder braungelb, niemals grün. — Die Kristalle sind an der Luft wenig veränderlich; bei 100° verlieren sie allmählich W. und werden bei 230° wasserfrei, wobei sie grüne Farbe annehmen; über 300° erleiden sie tiefgreifende Zersetzung. (Ueber die Brechungsindices s. *Z. anorg. Chem.* **13**, (1897) 446). A. PICCINI (*Z. anorg. Chem.* **11**, (1896) 113).

			PICCINI.			
Cs_2O	281	23.76				
V_2O_3	150	12.68	12.49	12.64		
$4SO_3$	320	27.05				
$24H_2O$	432	36.51			36.35	36.50
$Cs_2V_2(SO_4)_4,24H_2O$	1183	100.00				

C. *Cäsiumvanadichlorid.* Wegen der Existenz eines solchen vgl. bei B., S. 152 oben.

Vanadin und Lithium.

A. *Lithiumvanadate.* a) $4Li_2O,V_2O_5$. α) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Man gießt die mit V_2O_5 gesättigte Lsg. von Li_2CO_3 in einen großen Ueberschuß einer heißen, gesättigten Lsg. von LiOH. Man erhält fast augenblicklich einen weißen Nd. — Durchsichtige mikroskopische Kristalle. — β) *Mit 14 Mol. H_2O.* — Läßt man α) mit der Mutterlauge stehen, so verwandelt

es sich nach und nach in schöne, farblose, durchsichtige Kristalle, aus gut ausgebildeten Rhomboedern bestehend. Sie enthalten 14 Mol. Kristallw., das sie beim Erhitzen verlieren. Das wasserfreie Salz schmilzt auch bei Rotglut nicht. DITTE (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1168; *J. B.* **1887**, 564).

b) $3Li_2O,V_2O_5$. (*Lithiumorthovanadat*, *Lithiumdrittelvanadat*, Li_3VO_4). *α*) *Wasserfrei.* — Beim Erhitzen von 1 Mol. V_2O_5 mit 3 Mol. Li_2CO_3 erhält man ein gelbes, in W. unl. Pulver (1), das auch in der Glühhitze nicht schmilzt. — Auch beim Schmelzen von V_2O_5 mit weniger als 6 Mol. $LiNO_3$ bildet sich eine gewisse Menge dieses Salzes, das beim Auskochen mit W. ungelöst bleibt. RAMMELSBERG (*Ann. Phys.* [2] **20**, (1883) 938).

	Berechnet für $3Li_2O,V_2O_5$.		RAMMELSBERG.	
3Li	21.0	15.39	15.10	15.01
V	51.4	37.61	37.81	37.63
4O	64.0			
H_2O			0.50	0.97
	136.4			

β) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Sondert sich aus den Mutterlaugen des Lithiumpyrovanadates (s. unten) als eine schwer davon zu trennende Kristallmasse ab. DITTE (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1168; *J. B.* **1887**, 564).

c) $2Li_2O,V_2O_5$. (*Lithiumpyrovanadat*, *Lithiumhalbvanadat*. $Li_4V_2O_7$). *α*) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Wird als weiße, sehr ll. Kristallmasse erhalten, wenn man die Schmelze von 1 Mol. V_2O_5 und 4 Mol. $LiNO_3$ in W. löst und die Lsg. verdunsten läßt. Ber. Li 8.90 %, V 32.66 %. Gef. Li 9.52 %, V 32.04 %. RAMMELSBERG (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **20**, (1883) 938).

β) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Scheidet sich aus der mit LiOH alkalisch gemachten Lösung von $LiVO_3$ in weißen, seidenartigen Nadeln ab, die beim Erhitzen ihr Kristallw. verlieren, schmelzen und zu einer weißen perlmutterartigen Masse erstarren. DITTE (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1168; *J. B.* **1887**, 564).

d) $3Li_2O,2V_2O_5,15H_2O$ ($^2/_3$-*fach saures Lithiumvanadat*, $Li_6V_4O_{13},15H_2O$). — Weiße, feinstrahlige Kristallgruppen, in W. nicht leicht l., aus der Lsg. von Li_3VO_4 in möglichst wenig HNO_3 erhalten. RAMMELSBERG.

	Berechnet.		RAMMELSBERG.	
6Li	42	5.80	5.69	5.82
4V	204.8	28.26	28.63	27.84
13O	208			
$15H_2O$	270	37.25		
$3Li_2O,2V_2O_5,15H_2O$	724.8			

e) $Li_2O,V_2O_5,4H_2O$ (*Lithiummetavanadat*, *normales Lithiumvanadat*, $LiVO_3$, $2H_2O$). — Man erwärmt Lithiumdivanadat gelinde mit Li_2CO_3, bis die rote Lsg. farblos geworden ist. NORBLAD. — Schießt aus der sirupdicken Lsg. in feinen, farblosen, radial zu Kugeln vereinigten Nadeln an, leicht in W. l. BERZELIUS. — Gelblichweiße, kristallinische Masse, RAMMELSBERG, seidenglänzende Nadeln, DITTE.

	Berechnet.		RAMMELSBERG.
Li	7	4.92	5.51
V	51.4	36.10	36.00
3O	48		
$2H_2O$	36	25.28	26.72
$LiVO_3,2H_2O$	142.4		

f) $5Li_2O,6V_2O_5,30H_2O$ ($^6/_5$-*fach saures Lithiumvanadat*). — Rote, durchsichtige, sehr leicht l., rasch verwitternde Prismen, aus mit Essigs. angesäuerter Lsg. von e) erhalten. Ber. Li 3.92 %, V 34.52 %; Gef. Li 3.93 %, V 34.73 %. RAMMELSBERG (*Ann. Phys.* [2] **20**, (1883) 938).

g) $3Li_2O,4V_2O_5,12H_2O$ ($^4/_3$-*fach saures Lithiumvanadat*). — Kleine, rote, durchsichtige, ziemlich ll. Kristalle, durch Ansäuern der Lsgg. von Li_3VO_4

oder $LiVO_3$ mit Essigs. erhalten. — Nach approximativen Messungen wahrscheinlich triklin. Beobachtete Formen: a{100}, p{110}, p'{1$\bar{1}$0}, q{011}, q' = {0$\bar{1}$1}, r{101}, r'{$\bar{1}$01}. Prismatisch nach der c-Achse. (110) : (1$\bar{1}$0) = 49°30'; (110) : (100) = 72°30'; (1$\bar{1}$0) : (100) = 59°10'; (100) : (101) = 56°30'; (101) : ($\bar{1}$01) = 48°20'; (101) : (011) = 50°0'. C. RAMMELSBERG. Ber. Li 4.05%, V 39.65%; Gef. Li 4.12%, V 39.53%. RAMMELSBERG.

h) $2Li_2O,3V_2O_5,15H_2O$ (1½-*fach saures Lithiumvanadat*). — Als rote Kristalle durch Eindunsten einer mit HNO_3 angesäuerten Lsg. von $LiVO_3$ erhalten. Nach approximativen Messungen wahrscheinlich triklin. Beobachtete Formen: a{100}, p{110}, p'{1$\bar{1}$0}, c{001}, r{$\bar{1}$01}. Prismatisch nach der c-Achse. (110) : (1$\bar{1}$0) = 100°; (110) : (100) = 50°; (001) : (110) = 61°; (001) : (1$\bar{1}$0) = 76°; (100) : (001) = 73°. C. RAMMELSBERG. — Einmal wurde das Salz mit 11 Mol. H_2O, ein anderes Mal aus essigsaurer Lsg. ein braunrotes Salz mit nur 3 Mol. H_2O erhalten. RAMMELSBERG. — Kocht man Li_2CO_3 mit überschüssigem V_2O_5, so löst sich etwas mehr als 1 Aequivalent V_2O_5 auf und man erhält eine rote Lsg., die mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt und stark konzentriert, erst nach einigen Tagen schöne, orangerote Kristalle von der Zus. $2Li_2O,3V_2O_5,16H_2O$ ausscheidet. DITTE (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1168; *J. B.* **1887**, 564).

	RAMMELSBERG					
	Mit $15H_2O$		Mit 11 H_2O		Mit $3H_2O$	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
Li	3.19	3.05	3.47	3.66	4.23	4.42
V	35.11	35.58	38.24	37.76	46.56	46.30

i) $3Li_2O,5V_2O_5,14H_2O$ ($^5/_3$-*fach saures Lithiumvanadat*, $Li_3V_5O_{14},7H_2O$). — Scheidet sich als körniges, orangerotes, in kaltem W. sehr schwer l. Salz beim Erhitzen der Mutterlauge des Salzes $3Li_2O,4V_2O_5$ auf dem Wasserbade ab. Ber. Li 3.34%, V 40.92%; Gef. Li 3.28%, V 41.19%. RAMMELSBERG. Nach RAMMELSBERG ist vielleicht die Verbindung k) nichts anderes als $3Li_2O,5V_2O_5,24H_2O$ (vgl. bei k).

k) $Li_2O,2V_2O_5,9H_2O$ (*Lithiumdivanadat, 2-fach saures Lithiumvanadat*). — Wie das Kaliumsalz darstellbar. Schießt aus der gelben, sirupdicken Lsg. an. BERZELIUS. — NORBLAD schmilzt V_2O_5 mit Li_2CO_3, löst in heißem W., versetzt mit Essigsäure bis zur dunkelroten Färbung, verdunstet in gelinder Wärme zum Sirup, fällt mit viel abs. A., wäscht mit A., trocknet in gelinder Wärme, bis der Geruch nach A. verschwunden ist, löst in wenig warmem W. und läßt neben H_2SO_4 kristallisieren. — Große orangerote (rubinrote, NORBLAD) Kristalle, BERZELIUS, im Habitus denen des $K_2Cr_2O_7$ ähnlich, NORBLAD, an trockner Luft verwitternd, BERZELIUS; verliert bei 100° 8 Mol. H_2O, bei 225° fast alles, schmilzt bei Glühhitze. Die Schmelze zerfällt, mit H_2SO_4 schwach erwärmt, in zahllose, kleine, kupferrote Prismen von starkem Metallglanz. — Läßt sich nur durch abs. A. einigermaßen vollständig fällen. BERZELIUS.

			1.	2.
		Gepreßt	NORBLAD.	
Li_2O	30	5.38	6.19	6.56
$2V_2O_5$	365.2	65.54	64.65	64.54
$9H_2O$	162	29.08	29.12	29.11
$Li_2O,2V_2O_5,9H_2O$	557.2	100.00	99.96	100.21

1. war kristallisiert, 2. durch A. gefällt. NORBLAD. — RAMMELSBERG hält NORBLAD's Divanadat für die Verb. $3Li_2O,5V_2O_5,24H_2O$ (vgl. i) (ber. Li_2O = 6.29%; V_2O_5 = 63.57%; H_2O = 30.14%).

l) $Li_2O,2V_2O_5$ mit 8 oder 12 Mol. H_2O. — Bildet sich beim Ansäuern der Lsg. von $LiVO_3$ mit Essigsäure; aus der granatroten, im Vakuum zum Sirup eingedampften Lsg. scheiden sich schöne, rote, goldglänzende Kristalle ab. — Aus der in der Hitze konzentrierten Lsg. bilden sich dünne orangerote Blättchen mit nur 8 Mol. H_2O. DITTE (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1168; *J. B.* **1887**, 564).

B. *Lithiumpervanadat*, $LiVO_4$. — 1 Gew.-Teil Li_2CO_3 und 2 Gew.-T. NH_4VO_3 werden in W. gelöst, die Lsg. nach dem Vertreiben des NH_3 eingedampft und dann mit H_2O_2 im Ueberschuß versetzt. Auf Zusatz von

A. fällt es als gelber flockiger Nd., der mit A. gewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet wird. A. SCHEUER (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1898) 295).

	Berechnet für $LiVO_4$		Gefunden SCHEUER.	
Li	5.73	5.53	5.34	5.64
V	41.80	41.69	41.48	41.20
O	13.11	12.41	12.93	12.81

Vanadin und Natrium.

A. *Natriumvanadit.* α) $Na_2O,2V_2O_4,4H_2O$. — 1. Man läßt verd. heiße Vanadylsalzlsg. in überschüssige 10 %ige NaOH einfließen und die braune Mischung bei Luftabschluß erkalten. Die ausgeschiedenen Kristalle werden von etwa vorhandenen amorphen Verunreinigungen durch Schlämmen getrennt. — 2. Man versetzt eine Ammoniumvanaditlsg. in der Hitze mit NaOH; beim Erkalten scheidet sich das Salz völlig frei von Verunreinigungen ab. — Goldbraune Nadeln oder Schuppen; in seinen Eigenschaften dem Ammonsalz ähnlich. KOPPEL u. GOLDMANN (*Z. anorg. Chem.* **36**, (1903) 299).

			KOPPEL u. GOLDMANN. I	II	III	IV
Na_2O	62.1	13.30	13.55—13.25	12.84—13.07	13.40—13.53	13.45—13.60
$2V_2O_4$	332.8	71.28	72.37—72.20	72.37—72.70	71.15—71.27	71.00—71.17
$4H_2O$	72.0	15.42	i. M. 14.32	i. M. 14.52	i. M. 15.34	i. M. 15.40
$Na_2O,2V_2O_4,4H_2O$	466.9	100.00				

Präparate I u. II dargestellt nach (1), III u. IV nach (2). KOPPEL u. GOLDMANN.

β) $Na_2O,2V_2O_4,7H_2O$. — Darst. wie die des K-Salzes (vgl. S. 132). Braune Kristallschuppen von den Eigenschaften der K-Verbindung; leicht in W., kaum in NaOH löslich. CROW (*J. Chem. Soc.* **30**, (1876) 459).

		CROW.	
Na_2O	11.89	12.10	
$2V_2O_4$	63.93	63.82	64.06
$7H_2O$	24.18	24.27	
$Na_2O,2V_2O_4,7H_2O$	100.00	100.19	

B. *Natriumvanadate.* V_2O_5 mit Na_2CO_3 vor dem Lötrohr geschmolzen, zieht sich in die Kohle. BERZELIUS. — a) $4Na_2O,V_2O_5$ mit 30 oder 26 Mol. H_2O. — Wird erhalten, wenn man eine Lsg. von V_2O_5 in einem großen Ueberschuß von NaOH konzentriert. — Verfilzte, aus weißen, glänzenden Nadeln bestehende Masse. Bei langsamem Verdunsten einer verdünnteren Lsg. im Vakuum erhält man dieselbe Verbindung in Form großer, farbloser Prismen. Aus warmen Lsgg. abgeschieden, enthalten die Kristalle nur 26 Mol. H_2O. — Schmelzen beim Erwärmen im Kristallw., das schließlich entweicht, während eine weiße, in W. mit alkalischer Rk. sehr ll. Masse zurückbleibt, die auch bei Rotglut nicht schmilzt. DITTE (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1061; *J. B.* **1887**, 563).

b) $3Na_2O,V_2O_5$ [Na_3VO_4, *Natriumorthovanadat, $^1/_3$-fach saures Natriumvanadat*]. α) *Wasserfrei.* — Beim Schmelzen mit Na_2CO_3 treibt V_2O_5 3 Mol. CO_2 (gef. 3.02) aus und bildet ein dreibasisches (gesättigt-saures) Salz. CZUDNOWICZ (*Pogg.* **120**, (1863) 34). ROSCOE (*Ann. Suppl.* **6**, (1868) 105; **8**, (1872) 102). Nach Norblad ist es kaum möglich ein konstantes Gewicht zu erhalten. Ein Gemenge von 1 Mol. V_2O_5 mit 3 Mol. trockenem Na_2CO_3 schmilzt über dem Bunsenbrenner zuerst, wird dann aber so dickflüssig, daß das Gebläse angewandt werden muß. Beim Erkalten wird die Schmelze zuerst dunkelgrün, dann gelb, schließlich weiß, sie löst sich leicht in W., nicht in A.

β) $Na_3VO_4,7H_2O$. — Wird aus einer Lsg. von 10 g $Na_3VO_4,12H_2O$ in 10 ccm NaOH (75 T. NaOH und 100 T. W.) beim Kristallisieren bei 78°

erhalten. Das Salz enthält 7 Mol. H_2O, nicht 8, wie BAKER (*Ann.* **229**, (1885) 286; *J. Chem. Soc.* **47**, (1885) 357; *J. B.* **1885**, 562) annahm. J. A. HALL (*J. Chem. Soc.* **51**, (1887) 94; *J. B.* **1887**, 559). — Anscheinend rhombische, vier- oder achtseitige Tafeln. BAKER.

			HALL			BAKER
$3Na_2O$	29.97			30.7		27.69
V_2O_5	29.42	28.58	28.75	29.6	28.79	27.50
$14H_2O$	40.6	41.59	41.4	40.9	41.86	44.81
$2(Na_3VO_4,7H_2O)$	99.99			101.2		

γ) $Na_3VO_4,10H_2O$. — Existiert in zwei verschiedenen Modifikationen. Beide werden erhalten, wenn stark konz. Lsgg. des Orthovanadates abgekühlt oder mit NaOH versetzt werden. Es ist kaum möglich eine genaue Vorschrift zur Darst. zu geben, da ihre Löslichkeit ganz außerordentlich durch kleinste Aenderungen in der Temp. beeinflußt wird. — 1. Regulär. Klare, gut ausgebildete Rhombendodekaeder, zuweilen mit Oktaederflächen. — 2. Hexagonal. Dünn tafelförmige Kombination von {10$\bar{1}$0} und {0001}, vom Aussehen des Natriumpyrovanadates. H. BAKER (*Lond. chem. Soc.* **47**, (1885) 357; *Ann.* **229**, (1885) 286).

		BAKER Regulär			BAKER Hexagonal		
$3Na_2O$	25.53	25.83	25.59	24.91	25.39	24.73	25.61
V_2O_5	25.07	25.89				25.63	
$20H_2O$	49.41	49.43	49.44		49.53		
$2(Na_3VO_4,10H_2O)$	100.01	101.15					

δ) $Na_3VO_4,12H_2O$. — Läßt sich leicht gewinnen, indem man zu einer Lsg. von $Na_4V_2O_7$ überschüssige NaOH hinzufügt, oder indem man V_2O_5 mit Na_2CO_3 glüht und das Produkt aus W. oder verd. NaOH umkristallisiert. In letzterer ist das Salz erheblich schwerer l. als in reinem W. — Längere oder kürzere, oben durch die basische Endfläche begrenzte hexagonale Prismen. Ein Kristall wächst in der Lösung des Phosphates weiter. H. BAKER (*Ann.* **229**, (1885) 286).

		BAKER.
$3Na_2O$	23.25	24.47
V_2O_5	22.81	22.89
$24H_2O$	53.94	52.24
$2(Na_3VO_4,12H_2O)$	100.00	99.60

DITTE (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1061; *J. B.* 1887, 563) will durch Auflösen von V_2O_5 in NaOH das Salz $Na_3VO_4.13H_2O$ erhalten haben.

ε) $Na_3VO_4,16H_2O$. — Man löst die Schmelze von 1 Mol. V_2O_5 und 3 Mol. Na_2CO_3 (s. oben bei α) in möglichst wenig kaltem W. und überschichtet die Lsg. mit viel kaltem A., worauf nach einigen Stunden die untere Schicht zu einem Haufwerk farbloser Nadeln erstarrt, welche mit wenig A. gewaschen und auf einer porösen Platte neben H_2SO_4 im Vakuum getrocknet werden. — Löst sich leicht in W. mit alkalischer Rk. Ueber die Zersetzung der wss. Lsg. s. unten c). — Versuche, ein saures Natriumorthovanadat zu erhalten, waren ohne Erfolg. ROSCOE (*Ann. Suppl.* 8, (1872) 102).

			ROSCOE.
3Na	69.0	14.61	13.80
V	51.3	10.86	10.86
4O	64.0	13.56	
$16H_2O$	288.0	60.97	60.44
$Na_3VO_4,16H_2O$	472.3	100.00	

c) $2Na_2O,V_2O_5$. [*Natriumpyrovanadat.* ½-*fach saures Natriumvanadat,* $Na_4V_2O_7$]. α) *Wasserfreies.* — Wird erhalten, beim Schmelzen von 1 Mol. V_2O_5 mit 2 Mol. Na_2CO_3; bildet sich auch beim Schmelzen von V_2O_5 mit überschüssigem Na_2CO_3 vor dem später entstehenden Na_3VO_4. ROSCOE. — β) *Mit 18 Mol.* H_2O. — 1. Kristallisiert aus der wss. Lsg. der Schmelze

von α) und wird aus derselben durch A. gefällt. — 2. Na_3VO_4 in wss. Lsg. zersetzt sich, langsamer in der Kälte, schneller beim Kochen in Pyrovanadat und NaOH: $2Na_3VO_4 + H_2O = Na_4V_2O_7 + 2NaOH$. Aus der Lsg. fällt A. dann das Pyrovanadat als Oel. Es ist dies durch die Gegenw. des NaOH bedingt; ist letzteres durch Umkristallisieren entfernt, so fällt c, β) kristallinisch aus. Die Zersetzung des Na_3VO_4 ist nicht von der Gegenw. von CO_2 abhängig. ROSCOE (*Ann. Suppl.* **8**, (1872) 104). — 3. Kristallisiert aus einer Lsg. von V_2O_5 oder Natriumdivanadat in überschüssigem NaOH beim Abdampfen und Erkalten. NORBLAD. — Große (drei bis vier cm lange, stark lichtbrechende, monokline, NORBLAD) sechsseitige Tafeln (Prismen, NORBLAD). Durch Fällung mit A. perlglänzende Schuppen. ROSCOE. Hexagonal; a : c = 1 : 0.962. Beobachtete Formen: m{10$\bar{1}$0}, p{10$\bar{1}$1}, o{20$\bar{2}$1}, c{0001}. Sehr dünne Tafeln nach c. (0001):(10$\bar{1}$1) = 48°0'. (0001):(20$\bar{2}$1) = 65°38'. RAMMELSBERG (*Ann. Phys. (Wied.)* [2] **20**, (1883) 934). — Verwittert an der Luft, RAMMELSBERG; verliert bei 100° 48.5 % W. (17 Mol. = 48.53), bei 140° alles. Schmilzt leichter als b). ROSCOE. Beim Glühen wird ein langsam steigender (über den Gehalt des Salzes an W. hinausgehender? KRAUT) Gewichtsverlust beobachtet und (wegen Verflüchtigung von Na? KRAUT) kein konstantes Gewicht erhalten, auch löst sich das geglühte Salz unvollständig in lauem Wasser. NORBLAD. — Löst sich leicht in W., nicht in A. Aus der wss. Lsg. fällt NH_4Cl alles V_2O_5 als NH_4VO_3: $Na_4V_2O_7 + 4NH_4Cl = 4NaCl + 2NH_4VO_3 + 2NH_3 + H_2O$. Die wss. Lsg. wird durch eingeleitetes CO_2 unter B. von Na_2CO_3 und $NaVO_3$ zersetzt. ROSCOE. Siehe unten e).

			ROSCOE. (Mittel)	RAMMELSBERG.	Oder:			NORBLAD (4) (Mittel)
4Na	92	14.58	14.68	—				
2V	102.6	16.27	16.06	15.72	$2Na_2O$	124.16	19.68	19.84
7O	112	17.77		—	V_2O_5	182.60	28.95	28.72
$18H_2O$	324	51.38	51.84	51.36	$18H_2O$	324	51.37	51.83
$Na_4V_2O_7,18H_2O$	630.6	100.00			$Na_4V_2O_7,18H_2O$	630.76	100.00	100.39

γ) *Mit 8 Mol. H_2O.* — Ein wasserärmeres Hydrat hat DITTE (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1061; *J. B.* **1887**, 563) erhalten, indem er die Lsg. von $Na_4V_2O_7,18H_2O$ zur Trockne verdampfte und mit verd. A. aufnahm. Die bei 60° gesättigte Lsg. schied beim Erkalten weiße glänzende Nadeln von $Na_4V_2O_7,8H_2O$ ab.

d) $3Na_2O,2V_2O_5$ *mit 2 oder 6 Mol.* H_2O. — Dem tetraphosphors. Natrium (II, 1, 400) analog. — Man schmilzt 3 Mol. Na_2CO_3 mit 2 Mol. V_2O_5 zusammen, löst die Schmelze in W. und dampft zur Sirupdicke ein. Bei längerem Stehen bildet sich eine kristallinische, in kaltem W. schwer l. Masse. — Thallosulfat fällt aus der Lsg. das entsprechende gelbe Thalliumsalz, $AgNO_3$ das entsprechende dunkelgelbe Silbersalz. CARNELLY (*Ann.* **166**, (1873) 155; *J. B.* **1873**, 280).

	Kristalle?		CARNELLY		Bei 90 bis 100°		CARNELLY
6Na	138	23.49	23.30	6Na	138	20.92	20.92
4V	205.2	34.94	34.49	4V	205.2	31.15	30.43
13O	208	35.44		13O	208	31.55	
$2H_2O$	36	6.13	6.46	$6H_2O$	108	16.38	17.63
$3Na_2O,2V_2O_5,2H_2O$	587.2	100.00		$3Na_2O,2V_2O_5,6H_2O$	659.2	100.00	

e) Na_2O,V_2O_5. (*Normales Natriumvanadat, Natriummetavanadat.* $NaVO_3$). Wie das Kaliumsalz. BERZELIUS. α) *Wasserfrei.* — 1. Leitet mau CO_2 in wss. $Na_4V_2O_7$, so wird es unter B. von Na_2CO_3 und $NaVO_3$ zersetzt; bei konz. Lsg. kristallisiert das Na_2CO_3 zum Teil aus, während das ll. $NaVO_3$ gelöst bleibt. ROSCOE (*Ann. Suppl.* **8**, (1872) 107). NORBLAD sättigt mit CO_2, dampft fast zur Trockne ein, zieht mit kaltem W. das Na_2CO_3 aus, während das einmal ausgeschiedene $NaVO_3$ fast ungelöst bleibt, löst letzteres in siedendem W. und dampft sehr langsam, zuerst in einem mit Papier, dann, wenn die Lsg. ölartig geworden ist, in einem mit

einer Glasplatte bedeckten Becherglase ein. Bei raschem Eindampfen erhält man nur eine weiße kristallinische Masse. — 2. Man tropft in heißes wss. Natriumdivanadat unter Umrühren verd. NaOH, bis die rote Fl. sich nach einigem Kochen entfärbt, und dampft wie oben ein. — Kleine, wasserfreie, schwach strohgelbe, farblose, anscheinend monokline Prismen. — Schmilzt leicht, unter der Glühhitze, und erstarrt zu einer in der Wärme gelben, in der Kälte weißen, kristallinischen Masse. — Die gesättigte wss. Lsg. läßt sich sehr stark eindampfen, ohne das Salz wieder abzuscheiden. NORBLAD. — β) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Man läßt die konz. Lsg. von α) neben konz. H_2SO_4 verdunsten. — Harte, fast luftbeständige Warzen kleiner gelblicher Prismen. — Verliert neben konz. H_2SO_4 alles W. Schmilzt leicht, unter der Glühhitze, und kristallisiert beim Erkalten in langen, weißen, zusammengesetzten, platten Prismen, dabei ein ähnliches Erglühen wie V_2O_5 selbst zeigend. — Das geschmolzene Salz löst sich langsam, aber vollständig in kaltem Wasser. NORBLAD. — γ) *Mit $2^1/_2$, 3 oder 4 Mol. H_2O.* — Behandelt man die schwierig kristallisierende sirupöse Lsg. von e, β) mit einer Mischung von W. und A., so scheidet sich eine ölige Schicht ab, welche bald kristallisiert. Löst man sie in der Wärme in einer Mischung von A. und W., so erhält man beim Erkalten schön seidenglänzende, sternförmig gruppierte Nadeln von $NaVO_3,2^1/_2H_2O$. — Löst man V_2O_5 in seinem Aequivalent Na_2CO_3, so entsteht beim Konzentrieren ein Sirup, aus welchem auf die gleiche Weise schöne weiße Nadeln erhalten werden, welche je nach der Temp. 3 oder 4 Mol. H_2O enthalten. DITTE (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1061; *J. B.* **1887**, 562).

	α.		NORBLAD.
Na_2O	62.08	25.37	26.32
V_2O_5	182.6	74.63	
$2NaVO_3$	244.68	100.00	

	β.		NORBLAD. (Mittel)
Na_2O	62.08	19.60	20.19
V_2O_5	182.6	57.66	57.65
$4H_2O$	72	22.74	22.07
$2(NaVO_3,2H_2O)$	316.68	100.00	99.91

α gab aus unbekannten Ursachen viel zu wenig V_2O_5 (69.68 und 69.24 %). NORBLAD.

f) $2Na_2O,3V_2O_5$. (*$1^1/_2$fach saures Natriumvanadat, Natriumsesquivanadat*). Vielleicht *metadivanadinsaures Natrium.* NORBLAD. α) *Mit 10 Mol. H_2O.* — Wird zuweilen bei der Darst. von Natriumdivanadat erhalten. — Heller als dieses, auch sind die Kristalle mehr prismatisch. — Verliert neben konz. H_2SO_4 14.03 % W. (7 Mol. = 14.78; NORBLAD gibt fehlerhaft 6 Mol. an). Schmilzt unter der Glühhitze und erstarrt zu nelkenbraunen Rosetten feiner Nadeln. NORBLAD.

			NORBLAD.	
$2Na_2O$	124.16	14.57		14.46
$3V_2O_5$	547.8	64.30	63.49	63.69
$10H_2O$	180	21.13	20.80	20.76
$2Na_2O,3V_2O_5,10H_2O$	851.96	100.00		98.91

β) *Mit 16 Mol. H_2O.* — Schöne rote Kristalle. Triklin. a : b : c = 0.9189 : 1 : 1.025. α = 83°52′; β = 91°19′; γ = 94°31′. Beobachtete Formen: c{001}, p{110}, p′{1$\bar{1}$0}, q{011}, q′{0$\bar{1}$1}, r{101}, r′{$\bar{1}$01}, k{012}. Tafelig nach c. (001):(011) = 42°34′; (001):(0$\bar{1}$1) = 46°29′; (001):(101) = 49°3′; (001):($\bar{1}$01) = 57°3′; (0$\bar{1}$1):($\bar{1}$01) = 66°12′; (110):(1$\bar{1}$0) = 85°26′; (011):(0$\bar{1}$1) = 91°35′; (101):($\bar{1}$01) = 83°54′. WEBSKY (*Ann.* **20**, 936). — Verwittert an der Luft zu einem helleren Pulver. Das wasserfreie Salz ist nach dem Schmelzen braunschwarz und löst sich weder in W. noch in SS. oder NH_3 auf. Ber. Na 9.58 %, V 32.11 %; Gef. Na 9.19 bis 9.49 %; V 32.46 bis 32.06 %. RAMMELSBERG (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **20**, (1883) 934).

γ) *Mit 18 Mol. H_2O.* — Setzt man zu der Lsg. von $NaVO_3$ ein wenig Essigsäure, so wird sie rot wie diejenige von $K_2Cr_2O_7$, und man erhält beim Konzentrieren und langsamen Erkalten zweierlei Kristalle: die einen bestehen aus dem Divanadat $Na_2O,2V_2O_5,10H_2O$ (gestreifte, granatrote Nadeln), die anderen sind sechsseitige zerreibliche Tafeln von

$2Na_2O,3V_2O_5,18H_2O$. Dieselbe Verb. erhält man auch, wenn man NaOH mit überschüssigem V_2O_5 sättigt, filtriert, zur erkalteten Lsg. Essigsäure hinzufügt und hierauf bei etwa 50° verdampft. Rote Prismen, manchmal auch mit $16H_2O$. DITTE (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1061; *J. B.* **1887**, 562).

g) $5Na_2O,8V_2O_5,39H_2O$. ($^8/_5$-*fach saures Natriumvanadat*). — Kristallisierte beim Verdunsten einer Lsg. von ca. $1^1/_2$ Gew.-Teilen $NaVO_3$ und 1 Gew.-Teil $NaPO_3$ in roten Kristallen. FRIEDHEIM u. MICHAELIS (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 441).

		FRIEDHEIM u. MICHAELIS.	
$5Na_2O$	12.55	12.85	
$8V_2O_5$	59.05	59.13	59.14
$39H_2O$	28.40	28.18	28.35
$5Na_2O,8V_2O_5,39H_2O$	100.00	100.16	

h) $4Na_2O,7V_2O_5,33H_2O$. ($^7/_4$-*fach saures Natriumvanadat*). — Kristallisierte aus einer wss. Lsg., die äquimolekulare Mengen $NaVO_3$ und NaH_2PO_4 enthielt, in roten rhomboedrischen Kristallen. FRIEDHEIM u. MICHAELIS (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 443).

		FRIEDHEIM u. MICHAELIS.	
$4Na_2O$	248	11.71	11.82
$7V_2O_5$	1276.8	60.26	60.17
$33H_2O$	594	28.03	28.01
$4Na_2O,7V_2O_5,33H_2O$	2118.8	100.00	100.00

i) $Na_2O,2V_2O_5$. (*2-fachsaures Natriumvanadat. Natriumdivanadat*). α) *Mit 9 Mol.* H_2O. — Wie das Kaliumsalz darstellbar. BERZELIUS. Ein großer Ueberschuß von Essigsäure ist zu vermeiden, weil sich sonst beim Eindampfen Vanadinpentoxydhydrat abscheidet. v. HAUER. Schießt besonders bei freiwilligem Verdunsten in großen, durchsichtigen orangeroten Kristallen an, BERZELIUS, von dem Habitus des Manganoacetats (nur sind die Spitzen der rhombischen Tafeln nicht abgestumpft). v. HAUER. — Verwittert an trockener Luft, wird dabei gelb, ohne die Form zu verändern, BERZELIUS, daher zwischen Papier zu trocknen und wohl verschlossen aufzubewahren. Bei mäßiger Hitze (etwa 200°, NORBLAD) verliert es das W. vollständig und wird ohne Formveränderung rostbraun, schmilzt leicht, bei beginnender Glühhitze, und erstarrt zum schwarzroten, amorphen Firnis [? Vgl. hiermit die Angaben über das Spratzen der sauren Alkalivanadate, S. 90]. — Löst sich leicht in kaltem W. 1 T. kristallisiertes Salz färbt noch 156 000 T. W. deutlich gelb. Heißes W. zersetzt die Kristalle unter Abscheidung eines saureren Salzes, welches als dunkelroter, schwer l. Rückstand bleibt. — Das wasserfreie Salz löst sich auch in warmem W. wenig, auf Zusatz einer Säure leicht. Kochen mit wss. Oxalsäure löst es unter Entw. von CO_2, mit zuerst grüner, schließlich blauer Färbung der Fl. als Dioxyd. v. HAUER (*Sitz.-Ber. Akad. Wien. Math.-natw. Cl.* **21**, (1856) 338; **39**, (1860) 451). — Nicht in A. l. BERZELIUS. v. HAUER. — Lichtempfindlich in Berührung mit organischen Substanzen. GIBBONS (*Chem. N.* **30**, (1874) 267).

	Gepreßt		v. HAUER.		NORBLAD (Mittel).
Na_2O	62.08	10.52	10.11		
$2V_2O_5$	365.2	61.98	61.69		
$9H_2O$	162	27.50	27.72	27.23	27.85
$Na_2O,2V_2O_5,9H_2O$	589.28	100.00	99.52		

β) *Mit 5 Mol.* H_2O. — Das Hydrat $Na_2O,2V_2O_5,5H_2O$ entsteht in schönen roten, goldglänzenden durchsichtigen, gut ausgebildeten Kristallen, wenn V_2O_5 in einer kochenden Lsg. von Na_2CO_3 aufgelöst und die Lsg. im Vakuum verdunstet wird. DITTE (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1061; *J. B.* **1887**, 562). Ueber DITTE's Hydrat $Na_2O,2V_2O_5,10H_2O$ s. oben unter f, γ).

k) $2(2Na_2O,5V_2O_5),7H_2O$. — Wird eine konz. warme Lsg. von $Na_4V_2O_7$ mit einem starken Ueberschuß von Essigsäure versetzt, so bildet sich

eine braune, deutlich kristallinische Fllg. eines in W. kaum l. Salzes. RAMMELSBERG (*Ann. Phys.* (*Wied.*) [2] **20**, (1883) 934).

			RAMMELSBERG.
4Na	92	8.35	8.17
10V	514	46.68	46.73
27O	432		
$3.5H_2O$	63	5.72	5.75
	1101		

l) $3Na_2O,8V_2O_5,24H_2O$. $^8/_3$-*fach saures Natriumvanadat.* — Nach RAMMELSBERG kommt NORBLADS Trivanadat die Formel $3Na_2O,8V_2O_5,24H_2O$ zu (ber. $Na_2O = 8.96\,\%$; $V_2O_5 = 70.23\,\%$; $H_2O = 20.81\,\%$).

m) $Na_2O,3V_2O_5$. (*3-fach saures Natriumvanadat. Natriumtrivanadat*). α) *Mit 9 Mol. H_2O.* — Verfährt man wie bei der Darst. des wasserfreien Kaliumsalzes, so wird eine lohbraune Fllg. erhalten, dem wasserhaltigen Kaliumsalze im Aussehen und Verhalten ganz ähnlich. NORBLAD.

				NORBLAD.
Na_2O	62.08	8.04	8.94	9.02
$3V_2O_5$	547.8	70.97	70.91	70.10
$9H_2O$	162	20.99		20.47
$Na_2O,3V_2O_5,9H_2O$	771.88	100.00		99.59

β) *Mit 3 Mol. H_2O.* — In schönen, orangeroten, goldglänzenden Blättchen erhalten, als eine in der Hitze mit V_2O_5 gesättigte NaOH-Lsg. längere Zeit gekocht wurde. DITTE.

n) $Na_2O,4V_2O_5$ *mit $7^1/_2$ oder $8^1/_2$ Mol. H_2O.* (*Natriumtetravanadat*). — Entsteht beim Abdampfen einer längeren Zeit mit einem großen Ueberschuß von NH_4Cl gekochten Lsg. von $NaVO_3$ als dunkelgelber, spezifisch sehr leichter Nd. BARAGIOLA (*Dissertation, Bern* 1902 S. 30, 31).

	BARAGIOLA.			
	$Na_2O,4V_2O_5,7^1/_2H_2O$		$Na_2O,4V_2O_5,8^1/_2H_2O$	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
Na_2O	6.69	6.51	6.56	6.38
V_2O_5	78.74	79.26	77.24	78.20
(Diff.) H_2O	14.57	14.23	16.20	15.42

C. *Ammoniumnatriumvanadate.* α) $^7/_4$-*fach saures Salz.* $4[(NH_4)^6/_{11}, Na^5/_{11}]_2O,7V_2O_5,17^1/_2H_2O$. — Die konz. Lsg. von 1 Mol. $NaVO_3$ wird 2 Mol. NH_4Cl zum Sieden erhitzt und über Schwefelsäure fraktioniert kristallisiert. Aus der gelbroten Lösung entstehen weiße und gelbrote Gemische, schließlich gelbrote Prismen von α). BARAGIOLA (*Dissertation, Bern* 1902).

		BARAGIOLA.
$^{24}/_{11}(NH_4)_2O$	6.24	6.30
$^{20}/_{11}Na_2O$	6.25	6.29
$7V_2O_5$	70.19	70.04
$17^1/_2H_2O$	17.32	17.37
$4[(NH_4)^6/_{11},Na^5/_{11}]_2O,7V_2O_5,17^1/_2H_2O$	100.00	100.00

β) $^5/_3$-*fach saures Salz.* $2(NH_4)_2O,Na_2O,5V_2O_5,15H_2O$. — Aus einer mit Essigsäure und Natriumsilikat versetzten Lsg. von NH_4VO_3 in glänzenden orangeroten Blättchen erhalten. DITTE (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1844; *J. B.* **1887**, 567).

D. *Kaliumnatriumvanadate.* α) $2K_2O,3V_2O_5,4(2Na_2O,3V_2O_5),35H_2O$. — Wurde durch Umsetzen der Mutterlauge von B, g) mit KCl in roten, schief prismatischen, an der Luft verwitternden Säulen erhalten. FRIEDHEIM u. MICHAELIS (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 441).

			FRIEDHEIM u. MICHAELIS.
$2K_2O$	188	4.64	4.59
$8Na_2O$	496	12.25	12.60
$15V_2O_5$	2736	67.55	67.33
$35H_2O$	630	15.56	15.48
$2K_2O,3V_2O_5,4(2Na_2O,3V_2O_5),35H_2O$	4050	100.00	100.00

β) $2(2K_2O,3V_2O_5),3(2Na_2O,3V_2O_5),30H_2O$. — Wurde durch Umsetzen der wss. Lsg. von B, h) mit KCl erhalten. — Rotes, mikrokristallinisches Pulver. FRIEDHEIM u. MICHAELIS (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 442).

			FRIEDHEIM u. MICHAELIS.
$4K_2O$	376	9.35	9.24
$6Na_2O$	372	9.24	9.23
$15V_2O_5$	2736	67.99	67.85
$30H_2O$	540	13.42	13.68
$2(2K_2O,3V_2O_5),3(2Na_2O,3V_2O_5),30H_2O$	4024	100.00	100.00

E. *Natriumpervanadat.* $NaVO_4$. — Darst. analog der des Kaliumsalzes. — Gelber, mikrokristallinischer Nd. Gibt beim Trocknen überaus leicht O ab. SCHEUER (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1898) 292).

		Berechnet für $NaVO_4$	Gefunden SCHEUER.
Na	16.66	16.52	16.74
V	36.95	37 41	37.22
O	11.59	11,51	11.50

F. *Natriumvanadylvanadate.* a) $Na_2O,V_2O_4,5V_2O_5$. — 50 g V_2O_5 werden mit 6 g Na_2CO_3 und ca. 1 ccm sirupöser H_3PO_4 in einer Platinschale auf dem Gebläse zusammengeschmolzen. Die unter lebhafter Entw. von O langsam erstarrte Schmelze zerfällt beim andauernden Kochen mit ev. schwach ammoniakalischem W. in nadelförmige Kristalle, die abgesaugt und mit heißem (NH_3-haltigem) W. gewaschen werden. — Dunkelstahlblaue, stark glänzende, spröde, wahrscheinlich rhombische Nadeln mit paralleler Auslöschung und starkem Pleochroismus; in sehr dünnen Blättchen epidotgrün durchscheinend. — In W. unl.; werden von konz. HNO_3 auch beim Kochen nicht verändert. Von heißem verd. NH_3, noch mehr von ammoniakalischem H_2O_2 werden sie unter Oxydation zu Vanadat langsam angegriffen Konz. H_2SO_4 löst mit braungelber Farbe, beim Verdünnen wird die Lsg. grün. — Beim Erhitzen schmilzt das Salz bei ca. 800° unter Aufnahme von O, den es beim Erstarren unter Spratzen wieder abgibt. W. PRANDTL (*Ber.* **38**, (1905) I. 659).

			W. PRANDTL.	
Na_2O	62.10	5.45	6.25	6.29
V_2O_4	166.4	14.59	15.68	14.49
$5V_2O_5$	912.0	79.96	78.51	79.22
$Na_2O,V_2O_4,5V_2O_5$	1140.50	100.00	100.44	100.00

b) $2Na_2O,2V_2O_4,V_2O_5,13H_2O$. — 12 g V_2O_5 werden mit einem Ueberschuß einer gesättigten Lsg. von SO_2 übergossen und nach Zusatz von wenig H_2SO_4 zum Sieden erhitzt, bis das SO_2 vertrieben ist. Zu der tiefblauen Lsg. setzt man eine heiße Lsg. von 6 g V_2O_5 in überschüssigem NaOH und soviel NaOH, daß die Mischung alkalisch wird. Nach einigem Stehen wird mit Essigsäure angesäuert, filtriert und mit einer kalt gesättigten Lsg. von Natriumacetat versetzt, worauf b) in schwarzen, glänzenden Kristallen ausfällt. Sie werden mit Natriumacetatlsg. und dann mit A. gewaschen. — Tafeln, die sich unter dem Mikroskop als Aggregate von kurzen hexagonalen Säulen erweisen. In W. mit schwarzgrüner Farbe ll., nicht l. in konz. Salzlsgg., besonders in Acetaten. J. T. BRIERLEY (*Ann.* **232**, (1886) 359; *J. B.* **1886**, 455).

		BRIERLEY.	
$2Na_2O$	14.20	14.15	13.88
$2V_2O_4$	38.12	37.67	36.80
V_2O_5	20.88	21.19	21.00
$13H_2O$	26.80	26.05	25.34
$2Na_2O,2V_2O_4,V_2O_5,13H_2O$	100.00	99.06	97.02

G. *Natriumsulfovanadate.* a) Na_3VS_3O. (*Natriumorthooxytrisulfovanadat.*)
α) *Wasserfrei.* — 1. Man schmilzt V_2O_5 mit Na_2CO_3 und großem Ueberschuß

von S, bis fast aller nicht in Rk. tretende S verdampft, bzw. verbrannt und die Masse einheitlich einige Zeit in Fluß gewesen ist. Die erkaltete, zerkleinerte Schmelze wird mit A., dann mit CS_2 und wieder mit A. behandelt. G. Krüss (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 264). — 2. Man läßt H_2S auf Na_3VO_4 bei Rotglut einwirken. J. Locke (*Am. Chem. J.* **20**, (1898) 373). — Rotbraunes, kristallinisches Pulver; fast ohne Zersetzung zu einer roten klaren Fl. schmelzbar. In W. mit roter Farbe klar l., doch zersetzt sich die Lsg. rasch unter Grünfärbung; in A. wenig l. Krüss.

Das gleiche Salz hatte wahrscheinlich schon Norblad erhalten, als er den V-haltigen Rückstand der Taberger Schlacken mit Na_2CO_3, S und Kohle schmolz (vgl. S. 82), das Produkt war jedoch stark eisenhaltig. Krüss.

β) *Mit 5 Mol. H_2O.* — Sättigt man 30 ccm NaOH, D. 1.122, mit H_2S, setzt dann eine Lsg. von 3 g $Na_4V_2O_7$ in 6 ccm W. hinzu und leitet durch die entstandene hellrote Lsg. unter Eiskühlung noch vier Stdn. H_2S, so findet die Abscheidung eines kristallinischen Nd. statt, der mit eiskaltem A. gewaschen wird. — Kleine, dunkelrotbraune, zerfließliche Kristalle mit starkem Flächenschimmer, der jedoch an der Luft wegen starker Hygroskopizität der Substanz rasch verschwindet; dabei tritt Zersetzung ein unter Entw. von H_2S. — Beim vorsichtigen Erwärmen schmilzt das Salz leicht im Kristallwasser, das allmählich entweicht, während α) zurückbleibt. L. in abs. A.; die hellrote Farbe der Lsg. geht bald in gelb über, während ein Geruch nach Merkaptan auftritt. G. Krüss u. K. Ohnmais (*Ber.* **23**, (1890) 2550; *Ann.* **263**, (1891) 39).

		Krüss u. Ohnmais.
3Na	21.42	21.22
V	15.86	15.54
3S	29.82	30.27
O	4.96	5.18
$5H_2O$	27.94	27.70
$Na_3VS_3O,5H_2O$	100.00	99.91

b) $Na_3VSO_3,10H_2O$. (*Natriumorthooxymonosulfovanadat*). — Zu einer bis zum Kochen erhitzten Lsg. von $Na_4V_2O_7$ setzt man frisch bereitetes NaHS, kocht noch kurze Zeit, filtriert von einer geringen amorphen Abscheidung ab und läßt schnell erkalten. Unter Eiskühlung vermischt man die Lsg. mit der dreifachen Menge A., worauf sich rasch am Boden der Schale ein rotes Oel ansammelt, das wiederholt mit kaltem abs. A. gewaschen wird und schließlich zu einer konzentrisch strahligen, kristallinischen Masse erstarrt. Diese wird bei niederer Temp. abgepreßt und getrocknet. — Orangerote Kriställchen, die sich leicht zu größeren Aggregaten vereinigen. D 1.7727. F 18°. Krüss u. Ohnmais (*Ber.* **23**, (1890) II. 2551; *Ann.* **263**, (1891) 39).

		Krüss u. Ohnmais.
3Na	18.15	18.13
V	13.45	13.30
S	8.42	8.47
3O	12.63	12.67
$10H_2O$	47.35	47.43
$Na_3VSO_3,10H_2O$	100.00	100.00

c) $Na_4V_2O_2S_5$. (*Natriumpyrodioxypentasulfovanadat*). — Entsteht bei sechsstündigem Ueberleiten von H_2S über geschmolzenes $Na_4V_2O_7$. — Permanganatähnliche, leicht schmelzbare Masse. Verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu SO_2 und Natriumvanadit. Ist hygroskopisch und löst sich in W. zu einer tief purpurroten Fl., die unter Abgabe von H_2S bald farblos wird und dann Natriumvanadat enthält: $Na_4V_2O_2S_5 + H_2O = Na_4V_2O_3S_4 + H_2S$ usw. Schließlich findet Reduktion des V unter Schwefelausscheidung statt, wobei die Fl. grün und zuletzt blau wird. Gewichtszunahme beim

Uebergang von $Na_4V_2O_7$ in $Na_4V_2O_2S_5$: Gef. 25.67 %; ber. 25.93 %. J. Locke (*Am. Chem. J.* **20**, (1898) 373; *C.-B.* **1898**, II. 172).

H. *Natriumvanadylsulfite.* a) $Na_2O,3VO_2,2SO_2,4H_2O$. (*Blaues Natriumtrivanadylsulfit*). — Darst. wie beim Kaliumsalz (s. S. 141), doch ist es nicht in der Wärme darstellbar; es kann nur beim Eindampfen über H_2SO_4 erhalten werden. — Mehrere Millimeter große, tiefblaue Prismen. Die wss. Lsg. zersetzt sich beim Kochen; auch in trockenem Zustande nicht dauernd haltbar. Koppel u. Behrendt (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 183; *Ber.* **34**, (1901) III. 3932).

			Koppel u. Behrendt.				
				I.		II.	
Na_2O	62.12	12.14	12.66	12.79	12.26		
$3VO_2$	249.60	48.76	48.53	48.32	48.50	48.79	
$2SO_2$	128.12	25.03	25.85	25.42	25.49	25.30	25.03
$4H_2O$	72.04	14.07	13.06	13.17	13.83	14.05	
$Na_2O,2SO_2,3VO_2,4H_2O$	511.88	100.00	100.10	99.70	100.08		

b) $Na_2O,VO_2,2SO_2,5H_2O$. (*Grünes Natriumvanadylsulfit*) [$Na_2SO_3,VOSO_3,5H_2O$]. — Darstellung, wie beim entspr. Kaliumsalz, doch in der Kälte. Die Verb. scheidet sich innerhalb einiger Stunden völlig ab, wenn man von ziemlich konz. Lsgg. ausgeht. Sie muß sehr schnell nach kurzem Trocknen zur Analyse gebracht werden. — Grüne mikroskopische Tafeln, die sich an der Luft rasch zersetzen, ebenso in W. unter Entw. von SO_2. Koppel u. Behrendt (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 184; *Ber.* **34**, (1901) III. 3933).

			Koppel u. Behrendt.
Na_2O	62.12	17.09	16.98 bis 17.43
VO_2	83.2	22.88	22.23 „ 22.91
$2SO_2$	128.12	35.24	35.22 „ 36.05
$5H_2O$	90.10	24.79	23.91 „ 24.85
$Na_2SO_3,VOSO_3,5H_2O$	363.54	100.00	

J. *Natriumvanadinsulfate.* a) *Natriumvanadisulfat.* $NaV(SO_4)_2,12H_2O$ [*Vanadinnatriumalaun*]. — Darst. wie die des Kaliumsalzes (vgl. S. 142). Die elektrolytisch reduzierte grüne Lsg. scheidet, bis zur Sirupkonsistenz eingedampft, erst nach langem Stehen bei 0° oktaedrische Kristalle mit Würfelflächen aus, die schon bei + 9° in ihrem Kristallwasser schmelzen. Gef. V_2O_3 = 15.30 %; ber. 15.56 %. A. Piccini (*Zur anorg. Chem.* **13** (1897) 444).

b) *Natriumvanadylsulfate.* α) $Na_2SO_4,2VOSO_4,2^1/_2H_2O$. (*Natriumdivanadylsulfat*). — Darst. wie beim entsprechenden NH_4-Salz (s. S. 108). — Gut ausgebildete, mikroskopische, hellblaue Tafeln, dem Ammoniumsalz sehr ähnlich. Läßt sich aus H_2SO_4 bei 100° umkristallisieren. Wird durch Trocknen bei 175° wasserfrei. Ueber die Leitfähigkeit s. im Original. Koppel u. Behrendt (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 173).

			Koppel u. Behrendt.
Na_2O	62.10	12.10	11.62 bis 12.44
$2VO_2$	166.42	32.39	32.30 „ 32.56
$3SO_3$	240.18	46.75	46.04 „ 46.84
$2^1/_2H_2O$	45.02	8.76	8.96 „ 9.75
$Na_2SO_4,2VOSO_4,2^1/_2H_2O$	513.72	100.00	

β) $Na_2SO_4,VOSO_4,4H_2O$. (*Natriumvanadylsulfat*). — Darst. s. beim Ammoniumsalz (S. 109). — Mikroskopische, längliche Tafeln oder Nadeln, dem Ammoniumsalz vollkommen analog. In W. ziemlich bedeutend l. Wird bei 175° wasserfrei. Ueber das elektrische Leitvermögen s. das Original. Koppel u. Behrendt.

			Koppel u. Behrendt.
Na_2O	62.11	16.44	15.78 bis 16.27
VO_2	83.21	22.06	21.83 „ 22.37
$2SO_3$	160.12	42.44	42.11 „ 42.21
$4H_2O$	72.08	19.06	19.10 „ 19.78
$Na_2SO_4,VOSO_4,4H_2O$	377.52	100.00	

K. *Natriumvanadinfluoride.* a) *Natriumvanadifluorid.* $5NaFl,V_2Fl_6,H_2O$. — VFl_3 zu einer Lsg. von NaFl in nicht zu geringem Ueberschuß hinzugesetzt, fällt das Salz als grünes Kristallpulver. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie für das Kaliumsalz K a) (s. ds. Bd. S. 143). Es wird mit heißer verd. HFl ausgewaschen. — Verliert bei 100° das W. vollständig; selbst bei 170° verändert sich die Oxydationsstufe nicht merklich. PETERSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **40**, (1889) 57).

			Petersen.				
5Na	115.0	25.86		25.49		26.09	
2V	102.6	23.08	22.96		22.99	23.05	
11Fl	209 0	47.01		46.26			
H_2O	18.0	4.05		4.57			3.94
$5NaFl,V_2Fl_6.H_2O$	444.6	100 00					

b) *Natriumvanadyloxydifluorid.* $8NaFl,3VOFl_2,2H_2O$. — Dargestellt wie das Kaliumsalz $7KFl,3VOFl_2$ (s. S. 144). Gleicht ganz den Kaliumvanadyloxyfluoriden. In neutralen und konzentrierten Lsgg. wird es vollständig gefällt. Verliert bei 100° nichts an Gewicht, bei 170° nur 3.28 %. PETERSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **40**, (1889) 200).

				Petersen.	
8Na	184.0	26.75		26.55	
3V	153.9	22.37	22.41		22.50
14Fl	266.0	38.67		38.85	
3O	48.0	6.98			
$2H_2O$	36.0	5.23		5.45	
$8NaFl,3VOFl_2,2H_2O$	687.9	100.00			

c) $3NaFl,VOFl_3,VO_2Fl,H_2O$ (?) [*Fluoxyvanadinsaures Natrium*]. — Scheidet sich bei mäßigem Eindampfen einer Lsg. von Na_2CO_3 und V_2O_5 in HFl (3Na : 2V) nach mehrtägigem Stehen als leicht veränderliches Pulver aus, welches sich nach dem Abgießen der Mutterlauge in gelbliche, tafelförmige Prismen verwandelt. (Gef. V = 26.88 %; Fl = 35.34 %. — Ber. V = 27.61 %; Fl = 35.95 %). PICCINI u. GIORGIS (*Gazz. Chim. Ital.* 22, (1892) 55).

d) *Sog. Natriumfluorvanadate.* — Durch Zusammenschmelzen von V_2O_5 und NaFl will DITTE (*Compt. rend.* **106**, (1888) 270; *J. B.* **1888**, 641) folgende Fluorvanadate erhalten haben: $8NaFl,V_2O_5,3H_2O$, kleine gelblichweiße Kristalle. – $6NaFl,V_2O_5,5H_2O$, zitronengelbe Kristalle. — $4NaFl,V_2O_5$, zitronengelbe Kristalle. — $4NaFl,3V_2O_5,18H_2O$, orangerote Kristalle. — $2NaFl,2V_2O_5,10H_2O$, schön rote, durchsichtige, mit zahlreichen glänzenden Flächen versehene Kristalle. Dieselben existieren nach EPHRAIM wahrscheinlich ebensowenig, wie die entsprechenden Kaliumverbindungen (vgl. d. Bd. S. 147).

e) *Natriumvanadat-Natriumfluorid.* $2Na_3VO_4,NaFl,19H_2O$. — Bildet sich, wenn man V_2O_5, Na_2CO_3 und NaFl in berechneten Mengen zusammenschmilzt und das Produkt aus warmem W. umkristallisiert. Ebenso leicht erhält man es durch Zufügen der berechneten Menge NaFl-Lsg. zu einer Lsg. von Na_3VO_4 oder $Na_4V_2O_7$ und NaOH. — Regulär. Klare Oktaeder, manchmal mit Rhombendodekaeder. Läßt sich ohne Zersetzung aus verd. NaOH umkristallisieren. H. BAKER (*Ann.* **229**, (1885) 286).

					Baker.		
Na	21.42	= Na_2O 28.87	28.72		28.77		
V_2O_5	24.27		24.06	24.48	24.12	24.47	24.26
O	6.37						
Fl	2.52		2.61		2.34	2.30	
H_2O	45.42		45.17		45.17		
$2Na_3VO_4,NaFl,19H_2O$	100.00						

Ein gelegentlich aus Sodamutterlaugen erhaltenes Doppelsalz von NaFl und Na_3PO_4, das dem eben beschriebenen Salze analog ist (vgl. Bd. II. 1, 414) enthielt 0.89 bis 1.06 % V_2O_5, das auch durch sechsmaliges Umkristallisieren nicht entfernt werden konnte. Auch durch Zusatz von Na_3VO_4 zu dem synthetisch dargestellten Doppelsalz wurden die Kristalle vanadinhaltig. BAUMGARTEN (*Inaug.-Diss. Göttingen* **1865**). Vgl. auch THORPE (*J. Chem. Soc.* [3] **10**, (1872) 660); RAMMELSBERG (*Monatsber. Acad. Berlin* **1880**, 777) und unter „Vorkommen" d. Bd. S. 62.

L. *Natriumvanadylvanadiumphosphat.* $4Na_2O,VO_2,4V_2O_5,5P_2O_5,37H_2O$. — Eine kochende Lsg. von Na_2HPO_4 löst die Mischung von Vanadinoxyden,

die man durch Erhitzen von NH_4VO_3 erhält, auf und gibt eine grünliche Fl., aus der sich beim Erkalten grüne, kristallinische Schuppen abscheiden. Sie sind unl. in W. und können deshalb nicht durch Umkristallisieren gereinigt werden. GIBBS (*Am. Chem. J.* **7**, (1885—1886) 222).

			GIBBS.	
$4Na_2O$	248	10.17	9.74	
VO_2	83	3.40	3.11	
$4V_2O_5$	732	30.01	30.66	
$5P_2O_5$	710	29.11	29.15	29.32 (Diff.)
$37H_2O$	666	27.31	27.17	
$4Na_2O,VO_2,4V_2O_5,5P_2O_5,37H_2O$	2439	100.00		

Die wss. Lsg. von Na_2HPO_4 und Vanadylphosphat mit HNO_3 bei gelinder Wärme verdunstet entfärbt sich und setzt große zitronengelbe Körner und Warzen ab, aus feinen Kristallnadeln (offenbar eines Vanadiumphosphates (vgl. d. Bd. S. 125) FRIEDHEIM) bestehend, durch Waschen mit kaltem W. von der Mutterlauge zu befreien. Löst sich sehr langsam in W. mit gelber Farbe, die Lsg. trocknet zu einem gelben, in W. l. Firniß ein. — V_2O_5 verhält sich vor dem Lötrohr gegen Phosphorsalz wie gegen Borax. BERZELIUS.

M. *Natriumtetraborat und Vanadinsäure.* — V_2O_5 löst sich in $Na_2B_4O_7$ in der äußeren Lötröhrflamme mit gelber Farbe, die in der inneren grün, oder bei großer Sättigung in der Hitze bräunlich und erst beim Erkalten grün wird. Die grüne Farbe geht in der äußeren Flamme wieder in Gelb über oder verschwindet bei wenig V gänzlich. BERZELIUS.

N. *Natriumvanadinkohlenstoffverbindungen.* I. *Verbindungen mit Oxalsäure.* a) *Natriumdivanadyloxalat* $Na_2C_2O_4,2VOC_2O_4,8^1/_2H_2O$. — Man löst 1 Mol. V_2O_5, 2 Mol. Oxalsäure und 2 Mol. saures Natriumoxalat unter Erwärmen und konzentriert die völlig reduzierte Lsg. stark. — Kleine, dunkelblaue, harte, kugelige Aggregate aus radial angeordneten Nadeln. In W. ziemlich schwer l. und daraus umkristallisierbar. Luftbeständig. KOPPEL u. GOLDMANN (*Z. anorg. Chem.* **36**, (1903) 287).

			KOPPEL u. GOLDMANN.
Na_2O	62.1	10.40	10.66 bis 10.70
$2VO_2$	166.4	27.80	27.10 „ 28.13
$3C_2O_3$	216.0	36.15	35.47 „ 36.12
$8^1/_2H_2O$	153.0	25.65	i. M. 25.70
$Na_2C_2O_4,2VOC_2O_4,8^1/_2H_2O$	597.5	100.00	

b) *Natriumvanadiumoxalat.* $3Na_2O,V_2O_5,4C_2O_3,6H_2O$. — Entsprechend den analogen NH_4- und K-Salzen. (Vgl. S. 130 u. 149.) ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 370). — Gelbbraune, durchsichtige, zerfließliche Kristalle. Rhombisch; a : b : c = 0.7133 : 1 : 0.3588. Beobachtete Formen a {100}, b {010}, m {110}, n {120}, r {101}, q {021}. Langprismatisch nach der c-Achse. Prismen vorherrschend. $(110):(1\bar{1}0)$ = *71°00′; $(101):(\bar{1}01)$ = 53 24′; $(101):(110)$ = 68°33′; $(011):(0\bar{1}1)$ = *71°20′. Stark doppelbrechend. A. SACHS (*Z. f. Kristall.* **34**, (1901) 162).

II. *Natriumrhodanid-Vanadirhodanid.* $3NaSCN,V(CNS)_3,12H_2O$. — Man setzt zu einer Lsg. von Vanadisulfat die berechnete Menge NaCNS und entfernt das gebildete Na_2SO_4 mit A. Das Doppelsalz wird schließlich aus W. umkristallisiert. — Große, granatrote, kristallinische Tafeln oder Blättchen mit wechselndem Farbenspiel. Sehr hygroskopisch, schmilzt bei 68°. Bei 100° oder im Vakuum über H_2SO_4 verliert es sein Kristallwasser und wird ockerartig. Bei 110° zersetzt es sich. Verhält sich gegen Lösungsmittel und Reagentien wie das NH_4- und K-Salz. Die Gefrierpunktserniedrigung in wss. Lsgg. entspricht der eines Doppelsalzes. A. CIOCI (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 313).

						CIOCI.			
3Na	69	10.09			9.94				
V	51	7.45	7.47	7.51					7.63
6C	72	10.53				10.75			
6S	192	28.07							
6N	84	12.28					12.15	12.20	
$12H_2O$	216	31.58				32.12			31.47
$3NaCNS,V(CNS)_3,12H_2O$	684	100.00							

Vanadin und Baryum.

A. *Baryumvanadit.* $BaO,2V_2O_4$ *mit 4 oder 5 Mol. H_2O* — Bei Zusatz von Barytwasser zu einer Lsg. von Vanadindioxyd in HCl bis zur alkalischen Reaktion entsteht ein gelblich brauner Nd.; zuerst durch Dekantieren mit heißem W., dann auf dem Filter zu waschen und in CO_2 bei etwa 120° zu trocknen. — Braun, amorph. — Leicht in HNO_3 oder HCl löslich. Crow (*J. Chem. Soc.* **30**, (1876) 460). Koppel u. Goldmann (*Z. anorg. Chem.* **36**, (1903) 300).

			Crow.	
BaO	153	26.56	26.54	26.35
$2V_2O_4$	333.2	57.81	57.73	58.28
$5H_2O$	90.0	15.63		
$BaO,2V_2O_4,5H_2O$	576.2	100.00		

			Koppel u. Goldmann.
BaO	153.4	27.48	27.72 bis 28.01
$2V_2O_4$	332.8	59.62	59.22 „ 59.45
$4H_2O$	72.0	12.90	i. M. 12.79
$BaO,2V_2O_4,4H_2O$	558.2	100.00	

B. *Baryumvanadate.* a) *Baryumorthovanadat.* — Konnte nicht erhalten werden, da es bei seiner Bildung sofort in Pyrovanadat und $Ba(OH)_2$ zerfällt. Manasse (*Ann.* **240**, (1887) 23).

b) $2BaO,V_2O_5$. (*Baryumpyrovanadat*). — Dem Calciumsalz (Vgl. S. 172) ähnlicher Nd., etwas in W. löslich. Roscoe. Durch Fällen von Baryummetavanadat mit Barytwasser erhielt Berzelius einen zuerst gelben, dann weißen Nd., der vielleicht aus Pyrovanadat bestand. — Man fällt neutrale oder schwach ammoniakalische Vanadatlsgg. durch $BaCl_2$ in der Siedehitze und kühlt die Fl. gleich nach der Fllg. in verschlossener Flasche rasch ab; der entstandene weiße Nd. wird nach dem Glühen schwach gelblich und besteht aus $Ba_2V_2O_7$. A. Carnot (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1803, 1850; **105**, (1887) 119; *J. B.* **1887**, 2410).

			Roscoe.
2Ba	274	56.08	54.69
2V	102.6	21.00	21.50
7O	112	22.92	
$Ba_2V_2O_7$	488.6	100.00	

c) BaO,V_2O_5. (*Normales Baryumvanadat, Baryummetavanadat*). α) *Wasserfreies.* — 1. Entsteht beim Erhitzen von V_2O_5 mit NaBr, das kleine Mengen $BaBr_2$ enthält. — Kleine, durchsichtige, etwas gelbliche und schwach in W. l. Kristalle. Ditte (*Compt. rend.* **96**, (1883) 1048; *J. B.* **1883**, 418). — 2. Gießt man $Ba(NO_3)_2$ in eine siedende Lsg. von NH_4VO_3, so erhält man einen weißen Nd., welcher sich zuerst löst, dann aber bleibend wird und die ganze Fl. ausfüllt. Setzt man jetzt einen Ueberschuß an $Ba(NO_3)_2$ hinzu, so vermindert der Nd. sein Volum, und am Boden des Gefäßes sammeln sich kleine, farblose, durchsichtige Prismen von BaO,V_2O_5 an [? vgl. unten]. Ditte (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1705; *J. B.* **1887**, 565). — β) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Tropft man (farbloses) NH_4VO_3 in wss. $BaCl_2$ (Anal. 1) oder verfährt man umgekehrt (Anal. 2), so erscheint ein pomeranzengelber, gelatinöser Nd., welcher beim Stehen unter der Fl. im Laufe einiger Stunden, beim Erhitzen schnell zusammenfällt und weiß wird. Berzelius. Norblad vermischte die heißen Lsgg.; hier enstand ein gelblich-weißer, voluminöser Nd., der nach 10 bis 12 Stdn. $^3/_4$ an Volum verlor und völlig kristallinisch wurde; der voluminöse Nd. wurde mit kaltem, der kristallinische mit heißem W. gewaschen. Manasse erhielt es aus dem normalen Kaliumsalz mit $BaCl_2$ und auch bisweilen aus dem Kaliumdivanadat neben schönen orangeroten Kristallen von f). Getrocknet bildet es ein milchweißes Kristallpulver, aus mikroskopischen, durchscheinenden Kugeln

bestehend. NORBLAD. — Bei freiwilligem Verdunsten der wss. Lsg. erhält man kleine, weiße Kristallkörner, BERZELIUS, von der Form des entsprechenden Strontiumsalzes. NORBLAD. — Verliert bei gelindem Glühen, BERZELIUS, bei 190 bis 200°, NORBLAD, MANASSE, das W. und ist dann heiß gelb, erkaltet weiß. — Schmilzt bei vollkommener Glühhitze zur durchscheinenden dunkelgelbbraunen Masse, die von konz. H_2SO_4 mit roter Farbe gelöst wird. BERZELIUS. Schmilzt unter der Glühhitze zum dunkelbraunen Glase. NORBLAD. — Löst sich etwas in W.: das gelbe Salz mit gelber Farbe, das weiße farblos. BERZELIUS. Vgl. auch O. MANASSE (*Ann.* **240**, (1887) 23; *J. B.* **1886**, 466).

			BERZELIUS. 1.	BERZELIUS. 2.	NORBLAD. (Mittel)	MANASSE.
BaO	153	43.27	42.25	43.24	43.04	43.4
V_2O_5	182.6	51.64	50.90	51.31	51.07	
H_2O	18	5.09	5.79	5.56	5.96	5.42
BaO,V_2O_5,H_2O	353.6	100.00	98.94	100.11	100.07	

d) $4BaO,5V_2O_5,24H_2O$. — Die Mutterlauge von nach NORBLAD's Methode dargestelltem Salz f) (nur wurde statt $BaCl_2$ $Ba(NO_3)_2$ angewandt) liefert bei freiwilligem Verdunsten zweierlei Kristalle, große, orangerote Prismen von f) und dunkelrote, sternförmig gruppierte Prismen von d). NORBLAD. MANASSE (*Die Vanadate der Erdalkalien. Inaug.-Diss. Berl.* 1886) konnte die Verbindung nicht beobachten.

			NORBLAD.
4BaO	612	31.27	31.20
$5V_2O_5$	913	46.66	48.64
$24H_2O$	432	22.07	21.51
$4BaO,5V_2O_5,24H_2O$	1957	100.00	101.35

e) $2BaO,3V_2O_5,14H_2O$. — Man versetzt eine siedende, mit Essigsäure angesäuerte Lsg. von NH_4VO_3 mit überschüssigem $Ba(NO_3)_2$. — Schöne, orangerote, rhombische Kristalle. DITTE (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1705; *J. B.* **1887**, 565).

f) $3BaO,5V_2O_5,19H_2O$. Von BERZELIUS als Divanadat beschrieben, von v. HAUER zuerst erkannt. — Man vermischt $BaCl_2$ mit Kaliumdivanadat (oder Natriumdivanadat, v. HAUER) und läßt freiwillig verdunsten. BERZELIUS. Wendet man mäßig verd. Kaliumdivanadat an, so entsteht beim Eintropfen von $BaCl_2$ ein gelber Nd., der durch etwas Essigsäure zu lösen ist. v. HAUER (*Sitz.-Ber. Akad. Wien. Math.-natw. Cl.* **21**, (1856) 333; **39**, (1860) 451; *J. B.* **1856**, 378, 744; **1860**, 164). — Vermischt man die Lsgg. heiß und konzentriert, so entsteht ein orangegelber, amorpher, körniger Nd., der im Verlauf von einigen Stunden vollständig kristallinisch wird. NORBLAD. — Fällt man Kaliumdivanadat mit löslichen Ba-Salzen, so verwandelt sich der anfangs käseartige, rotgelbe Nd. in kurzer Zeit (manchmal unter Abscheidung von c)) in schöne, rotgelbe Kristalle. Bei sehr verd. Lsgg. erfordert die Umwandlung des Nd. in den kristallinischen Zustand oft mehrere Tage. Erfolgt die Umsetzung bei höherer Temperatur, so entsteht viel normales Salz. MANASSE. (Analyse a). Entsteht auch aus gleichen Aequivalenten von $K_2O,2V_2O_5$ und $BaCl_2$, die bei mäßiger Verdünnung mit einem sehr großen Ueberschuß von Essigsäure (D. 1.065) versetzt werden, nach ein bis zwei Tagen in prachtvoll roten, prismatischen Kristallen von mehreren cm Länge, die leicht spalten. MANASSE. (Analyse b). Kleine, gelbe, kurz prismatische Kristalle. Versetzt man, statt wie oben zu verfahren, die gemischte Lsg. mit A. bis zur bleibenden Trübung, so setzen sich schnell glänzende, zitronengelbe Schuppen [eines anderen Salzes?] ab. BERZELIUS. — Durch wochenlanges Stehen unter der Mutterlauge bilden sich große, glänzende, rotgelbe Kristalle. v. HAUER. Triklin. a : b : c = 0.7805 : 1 : 0.9528.

$\alpha = 116°53'$; $\beta = 122°13'$; $\gamma = 71°9'$. Beobachtete Formen: a{100}, b{010}, c{001}, m{110}, q{0$\bar{1}$1}, t{0$\bar{2}$1}, r{$\bar{1}$01}, s{$\bar{2}$01}, o{$\bar{1}\bar{1}$1}. Langprismatisch nach der c-Achse. Von Endflächen c stets vorherrschend. (100):(010) = *96°13'; (100):(001) = *69°32'; (010):(001) = 62°40'; (100):(110) = *41°56'; (0$\bar{1}$0):(0$\bar{1}$1) = *63°42'; (001):(110) = 53°34'. Fock (*Z. Kryst.* **17**, (1890) 1). Ferner Grailich (*Krystallogr.-opt. Unters.* 1858, 197). Vgl. auch die Angaben von Fock (*Ann.* **240**, (1887) 30). Vgl. S. 175 unter b). Das Pulver hat die Farbe des $K_2Cr_2O_7$. v. Hauer. Verliert beim monatelangen Stehen neben konz. H_2SO_4 13.17, (nach 12-tägigem Stehen 11% Wasser, Manasse), im Vakuum 15.07, bei wochenlangem Erhitzen auf 100° 16.74% W. (18.75%, Manasse), was 13, 15 und 16 Mol. H_2O entspricht, Norblad, beim Glühen das W. vollständig. Wird beim Erhitzen zuerst ziegelrot, dann rostbraun und schmilzt bei beginnendem Glühen zur dunkelroten Fl., die nach dem Erstarren dunkelrot, lebhaft glänzend und amorph (kolophoniumartig, Manasse) ist. — 1 Teil löst sich langsam in 5200 T. W. von 20 bis 25°, in heißem weit reichlicher. Siedendes W. zersetzt, anscheinend indem $Ba(VO_3)_2$ ausgezogen wird. Der Rückstand ist barymärmer als das Salz. Kochendes oxalsäurehaltiges W. löst in dem Maße, als V_2O_5 zu VO_2 reduziert wird. v. Hauer. Läßt sich aus verd. Essigsäure umkristallisieren. Manasse.

			v. Hauer.	Norblad.	Manasse.	
			Mittel	Mittel	a) Mittel	b) Mittel
3BaO	459	26.77	26.39	26.86	26.87	26.84
$5V_2O_5$	913	53.27	53.76	53.26	53.22	53.2
$19H_2O$	342	19.96	19.94	20.08	19.98	20.16
$3BaO,5V_2O_5,19H_2O$	1714	100.00	100.09	100.20	100.07	100.20

C. *Baryumpervanadat.* $Ba(VO_4)_2$. — Versetzt man eine gesättigte Lsg. von käufl. NH_4VO_3 in H_2SO_4-freiem H_2O_2 (30 bis 33 Vol.-%) mit einer Lsg. von $BaCl_2$, so fällt $Ba(VO_4)_2$ als schöner, schwerer, amorpher, gelber Nd. aus. Er wird mit einer H_2SO_4-freien H_2O_2-Lsg. gewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet. A. Scheuer (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1898) 288). (Vgl. S. 92.)

	Berechnet für $Ba(VO_4)_2$		Gefunden Scheuer.	
Ba	37.32	37.16	37.19	37.23
V	27.79	27.52	27.20	27.67
O	8.71	8.66	8.38	8.48

D. *Baryumsulfovanadat.* — Läßt sich kristallinisch erhalten, ist ein wenig in W. l., und läßt sich daher nur aus konz. Fll. fällen. Berzelius.

E. *Baryumvanadinfluorid.* $BaFl_2,VO_2Fl$. — Gießt man eine Lsg. von $2KFl,VO_2Fl$ oder $3KFl,2VO_2Fl$ in überschüssiges $BaCl_2$, so fällt sofort ein hellgelber, flockiger Nd. aus, der beim Kochen pulverig wird und die Zus. $BaFl_2$, VO_2Fl besitzt (gef. V: 18.63 u. 18.28%; ber. 18.47%). F. Ephraim (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 79).

F. *Baryumbrom- und -jodvanadate,* [*Baryumvanadinite, Baryumvanadinapatite*]. — α) $BaBr_2,3[Ba_3(VO_4)_2]$ entsteht wie das entsprechende Ca-Salz. — Hexagonale, durchsichtige, grauweiße Tafeln. Ditte (*Compt. rend.* **96**, (1883) 846; *Ber.* **16**, (1883) 1097). — β) $BaJ_2,3[Ba_3(VO_4)_2]$. — Analog der Ca-Verbindung. (Vgl. S. 174). Hexagonale, schwere, durchsichtige, etwas bräunliche Prismen. Ditte.

G. *Baryumvanadiumoxalat.* $3BaO,V_2O_5,4C_2O_3,15H_2O$. — Eine mäßig konz. Lsg. des Ammoniumsalzes $3(NH_4)_2O,V_2O_5,4C_2O_3,4H_2O$ (s. S. 130) wird mit der äquivalenten Menge $BaCl_2$ umgesetzt. — Gelbe, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln. In k. W. schwer löslich. H. Itzig (*Z. anorg. Chem.* **21**, (1899) 15).

	Berechnet für $3BaO,V_2O_5,4C_2O_3,15H_2O$	Gefunden H. Itzig.	
BaO	38.28	38.37	37.52
V_2O_5	15.18	15.27	15.27
C_2O_3	24.02	24.16	23.72
H_2O	22.52		

Vanadin und Strontium.

A. *Strontiumvanadate.* a) $3SrO,V_2O_5$. (*Strontiumorthovanadat*). — Man erhitzt V_2O_5 mit NaJ und SrJ_2. — Durchscheinende, schwachgelb gefärbte Blättchen. DITTE (*Compt. rend.* **96**, (1883) 1048; *J. B.* **1883**, 418).

b) $SrO,V_2O_5,4H_2O$. (*Normales Strontiumvanadat, Strontiummetavanadat*) $[Sr(VO_3)_2,4H_2O]$. — Das (heiße, NORBLAD) Gemisch von $SrCl_2$ und NH_4VO_3 gibt keinen Nd., allmählich scheidet sich eine weiße Rinde ab, BERZELIUS, aus mikroskopischen, farblosen, kurzen Prismen bestehend, mit Zeichen von Zwillingsbildung, daher monoklin. NORBLAD. Versetzt man normales Kaliumvanadat mit $SrCl_2$, so bleibt die Lsg. anfangs klar, allmählich bilden sich an den Rändern winzig kleine Kristalle und am Boden des Gefäßes ein pulvriger Nd. von schwach gelblicher Farbe. MANASSE. Bildet sich auch, wie das entsprechende Ba-Salz bei der Zersetzung saurer Strontiumvanadate, um so reichlicher, je konzentrierter die Lsg. und je höher die Temp. war. MANASSE (*Ann.* **240**, (1887) 33). — Luftbeständig. Verliert neben konz. H_2SO_4 9.20 % ($2H_2O$ = 10.06 %), im Vakuum 15.67 % ($3H_2O$ = 15.09 %), bei 280° das W. vollständig. Schmilzt bei schwacher Glühhitze zum dunkelbraunen Glase. — Schwer in k. W. löslich. NORBLAD. $Sr(OH)_2$ gibt einen zuerst gelben, dann weißen Nd. [von Strontiumpyrovanadat?]. BERZELIUS.

			NORBLAD.		MANASSE. (Mittel)
SrO	103.5	28.9	29.39	28.80	29.01
V_2O_5	182.6	51.0	50.67	50.82	50.83
$4H_2O$	72	20.1	20.38	20.55	20.4
$Sr(VO_3)_2,4H_2O$	358.1	100.0	100.44	100.17	100.24

c) $3SrO,4V_2O_5,14H_2O$. (*4/3-fachsaures Strontiumvanadat*). — Wurde nur einmal erhalten, als eine warme verd. Lsg. von Kaliumdivanadat mit überschüssigem $SrCl_2$ und etwas A. versetzt und der Verdunstung überlassen wurde. — Schöne, rotbraune Kristalle. Bei 100° verloren sie 17.16 %, bei 200° 17.9 % und durch Glühen 20.13 % W. Nach dem Schmelzen erstarrte das Salz zu einem braungelben, glänzenden Glase. MANASSE (*Ann.* **240**, (1887) 33).

			MANASSE (Mittel).
3SrO	310.5	24.02	23.45
$4V_2O_5$	729.6	56.45	56.54
$14H_2O$	252	19.50	20.04
$3SrO,4V_2O_5,14H_2O$	1292.1	99.97	100.03

d) $4SrO,7V_2O_5,30H_2O$. (*7/4-fachsaures Strontiumvanadat*). — Nach der Darstellungsweise von e) erhielt NORBLAD orangegelbe, monokline Tafeln dieser Verbindung, die im Vakuum 15.30 %, bei 250° alles W. verliert. Setzt man zu der verd. Lsg. gleicher Aequivalente Kaliumdivanadat und $SrCl_2$ wenig A. in der Wärme, so daß die Fl. noch klar bleibt, so scheiden sich allmählich glänzende, rötliche Blättchen ab, die bei 100° 16 bis 16.5 %, bei 200° 18.4 % W. verlieren. MANASSE (*Ann.* **240**, (1887) 34).

				NORBLAD.				MANASSE. (Mittel)
4SrO	414	18.55	18.51	18.54	18.65	414	18.57	18.62
$7V_2O_5$	1278	57.26	57.40	57.29	57.39	1275.4	57.21	56.84
$30H_2O$	540	24.19	24.43	24.34	24.46	540	24.22	24.8
$4SrO,7V_2O_5,30H_2O$	2232	100.00	100.34	100.17	100.50	2229.4	100.00	100.26

e) $SrO,2V_2O_5,9H_2O$. (*Strontiumdivanadat*). — Wie Salz $3BaO,5V_2O_5,19H_2O$ darzustellen. BERZELIUS. Man vermischt h. Lsgg. von $Na_2O,2V_2O_5$ und $SrCl_2$. v. HAUER (*Sitz.-Ber. Akad. Wien, math.-natw. Cl.* **21**, (1856) 349; **39**, (1860) 451). Von A. SCHEUER (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1898) 303) bei der Darst. des Strontiumpervanadates (s. unten) aus dem Filtrate des $Sr(VO_4)_2$-Nieder-

schlages auf Zusatz von A. in Form orangegelber, schöner, rhombischer Blättchen erhalten. — Goldgelbe, glänzende Kristalle, löslicher als das Baryumsalz. Berzelius. Rote Kristalle von der Form des Natriumdivanadats. v. Hauer. Monoklin. a : b : c = 0.842 : 1 : 1.045; β = 98°14'. Beobachtete Formen: a{100}, b{010}, c{001}, o{111}, o'{$\bar{1}$11}. Bipyramidale Kristalle; Ecken von den Pinakoiden wenig abgestumpft. (111) : (1$\bar{1}$1) = 62°36'; ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 70°0'; (100) : (001) = *81°46'; (001) : ($\bar{1}$11) = *53°44'. (Stellung nach Rammelsberg (*Handbuch* I, 538, 1880.) Grailich (*Krystallogr.-opt. Unters.* 1858, 196). Verhält sich beim Erhitzen wie das Baryumsalz. — Viel löslicher als dieses; bedarf jedoch, einmal abgeschieden, ziemlich viel W. zur Lsg. Längeres Behandeln mit k. oder h. W. zersetzt allmählich unter Abscheidung eines gelben, unl. Rückstandes. v. Hauer.

			v. Hauer.	
SrO	103.5	16.41	16.09	17.26
$2V_2O_5$	365.2	57.90		
$9H_2O$	162	25.69	24.67	25.00
$SrO,2V_2O_5,9H_2O$	630.7	100.00		

Scheuer fand 13.35 bis 13.75 % Sr und 32.59 bis 32.62 % V, während sich für e) 13.89 % Sr und 32.40 % V berechnen.

f) $2(SrO,3V_2O_5),27H_2O$. (*Strontiumtrivanadat*). — Man versetzt eine schwach essigsaure Lsg. von Strontiumdivanadat mit $SrCl_2$ und erhitzt nahe zum Sieden, fitriert von dem sich bildenden strohgelben, manchmal amorphen, häufig auch kristallinischen Nd. (vielleicht von basischem [?] Salz), konzentriert das tiefrote Filtrat in gelinder Wärme, besser neben konz. H_2SO_4, und kristallisiert die Kristalle einigemal aus stark essigsaurer Lsg. um. v. Hauer. Norblad erhielt so nur d). — Große, luftbeständige, rote Kristalle, die im reflektierten Lichte goldgelben Flächenglanz zeigen. v. Hauer. Vierseitige Tafeln des triklinen Systems, die Winkel kommen denen monokliner Kristalle ziemlich nahe. Beobachtete Formen: c{001} vorherrschend, r{101}, s{10$\bar{1}$}, q{011}, q'{01$\bar{1}$}, m{110}. (011) : (01$\bar{1}$) = 52°28'; (001) : (0$\bar{1}$1) = 62°12'; (00$\bar{1}$) : (10$\bar{1}$) = 63°54'; (10$\bar{1}$) : (101) = 43°35'; (001) : (110) = 95°6'. Handl (*Wien. Akad. Ber.* 37, (1859) 391; *J. B.* 1859, 178). Verliert bei 100° nahezu 17 Mol. H_2O und wird gelb. Schmilzt bei schwachem Glühen zur dunkelroten Fl., die in isolierten Kristallen erstarrt. — Die wss. Lsg. verträgt andauernd nur gelindes Erhitzen, sonst tritt Zersetzung ein. Leicht in heißem essigsaurem W. l., daraus unverändert kristallisierend. v. Hauer (*J. prakt. Chem.* 76, (1859) 156). Manasse konnte die Angaben v. Hauer's nicht betätigen, dagegen die von Norblad (*Ann.* 240, (1887) 41).

			v. Hauer.	v. Hauer.	
2SrO	207	11.57	11.52	11.59	11.57
$6V_2O_5$	1095.6	61.25	60.95		
$27H_2O$	486	27.18	26.76	26.78	
$2(SrO,3V_2O_5),27H_2O$	1788.6	100.00	99.23		

g) $SrO,4V_2O_5,11H_2O$. (*Strontiumtetravanadat*). — Man löst d) in h. W., wobei sich $Sr(VO_3)_2$ abscheidet, und fällt das Filtrat mit A.: $4SrO,7V_2O_5 = 3(SrO,V_2O_5) + SrO,4V_2O_5$. — Gelbrotes Pulver, das bei 100° 16.42 %, bei 200° 18.89 % H_2O verliert. Nach dem Glühen erstarrt es zu einem dunkelbraunen, glänzenden Glase. Manasse (*Ann.* 240, (1887) 34).

			Manasse.
SrO	103.5	10.04	9.85
$4V_2O_5$	729.6	70.76	70.49
$11H_2O$	198	19.20	19.54
$SrO,4V_2O_5,11H_2O$	1031.1	100.00	99.88

B. *Strontiumkaliumvanadate.* α) $K_2O,3SrO,7V_2O_5,20H_2O$. ($^7/_4$-*fach saures Strontiumkaliumvanadat* α). — Erhalten aus konz. Lsg. gleicher Aequivalente von Kaliumdivanadat und $SrCl_2$ (ca. 7.5 g Kaliumsalz auf ca. 3.6 g $SrCl_2$ in je 100 ccm h. W.). Nach kurzer Zeit schieden sich prachtvolle, rotgelbe,

mehrere cm lange Kristalle aus, die in großen Büscheln verwachsen waren. Ausbeute 90 %. — Anscheinend rhombische, nach dem optischen Verhalten wahrscheinlich asymmetrische Kristalle. A. Fock. Verlieren bei 100° 14.38 (14.34) %, bei 200° 17.74 (17.77) % H_2O. Manasse (*Ann.* **240**, (1887) 36).

			Manasse.
K_2O	94	4.61	4.66
$3SrO$	310.5	15.24	14.63
$7V_2O_5$	1275.4	62.44	62.64
$20H_2O$	360	17.70	17.74
$K_2O,3SrO,7V_2O_5,20H_2O$	2039.9	99.99	99.67

β) $K_2O,3SrO,7V_2O_5,30H_2O$. (7/4-*fach saures Strontiumkaliumvanadat* β). — Entstand aus etwas verdünnterer Lsg. als α). — Kleine, glänzende, gelb bis dunkelrot gefärbte Kristalle von eigentümlich seidenartigem Glanze. Monoklin. a : b : c = 1.4729 : 1 : 1.3744; β = 96°15′. Beobachtete Formen: a{100}, c{001}, m{110}, s{101}, r{$\bar{1}$01}, o{$\bar{1}$12}. Prismatisch nach der c-Achse, hierbei meist nach einer Prismenfläche tafelig. (110):(1$\bar{1}$0) = *111°20′; (100):(001) = *83°45′; ($\bar{1}$00):($\bar{1}$01) = *50°25′; (001):($\bar{1}$12) = 41°1′. Deutliche Spaltbarkeit nach m. Ebene der opt. Axen b. A. Fock (*Z. Kryst.* **17**, (1890) 1). Läßt sich ohne Veränderung bei vorsichtigem Arbeiten mit oder ohne Essigsäure aus ziemlich konz. Lsg. umkristallisieren. Die Mutterlauge gibt $2K_2O,5V_2O_5,12H_2O$ (vgl. S. 137k). Manasse (*Ann.* **240**, (1897) 37).

			Manasse. 1.	Manasse. 2.
K_2O	94	4.23	4.10	
$3SrO$	310.5	13.99	13.96	14.09
$7V_2O_5$	1275.4	57.45	57.06	57.05
$30H_2O$	540	24.32	24.77	24.83
$K_2O,3SrO,7V_2O_5,30H_2O$	2219.9	99.99	99.89	

Präparat (2) war umkristallisiert. Manasse.

γ) $2K_2O,2SrO,7V_2O_5,18H_2O$. (7/4-*fach saures Strontiumkaliumvanadat* γ). — Wurde erhalten aus dem konz. Lösungsgemisch von gleichen Aeq. Kaliumdivanadat und $SrCl_2$ unter Zusatz von Essigsäure (ca. 7 g Kaliumsalz und ca. 3.6 g $SrCl_2$ in je 80 bis 90 ccm W.). Es schieden sich nach etwa zwölf Stunden große, dunkelrote, treppenförmige Kristallaggregate aus, die von geringen Mengen feiner, rötlicher Nadeln und kleiner, schiefer Prismen mechanisch getrennt, in möglichst wenig heißem W. gelöst und mit A. ausgefällt wurden. Manasse (*Ann.* **240**, (1887) 40).

			Manasse.
$2K_2O$	188	9.47	
$2SrO$	207	10.36	10.04
$7V_2O_5$	1275.4	63.93	63.73
$18H_2O$	324	16.24	16.73
$2K_2O,2SrO,7V_2O_5,18H_2O$	1994.4	100.00	

C. *Strontiumpervanadat.* $Sr(VO_4)_2$. — Analog dem Baryumpervanadat dargestellt. In einer gesättigten Lsg. von NH_4VO_4 fällt $SrCl_2$, jedoch erst nach einigem Stehen, das Strontiumpervanadat in Form eines gelben, flockigen Nd. aus, der mit H_2O_2-Lsg. gewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet wird. Scheuer (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1898) 296).

	Berechnet für $Sr(VO_4)_2$	Gefunden. Scheuer.		
Sr	27.58	27.39	27.44	27.37
V	32.12	31.43	31.80	31.88
O	10.07	9.76	9.62	10

D. *Strontiumbrom- und -jodvanadate.* a) $SrBr_2,3[Sr_3(VO_4)_2]$. (*Strontiumbromvanadinit*). — Entsteht wie das analoge Calciumsalz. (Vgl. S. 174). — Hexagonale Tafeln und kleine durchsichtige, grauweiße Prismen. Ditte (*Compt. rend.* **96**, (1883) 846).

b) $SrJ_2,3[Sr_3(VO_4)_2]$. (*Strontiumjodvanadinit*). — Entsteht wie a). Ditte.

E. *Strontiumsulfovanadat?* — Wie das Baryumsalz. Berzelius.

Vanadin und Calcium.

A. *Calciumvanadate.* a) $2CaO,V_2O_5$. (*Calciumpyrovanadat*). $Ca_2V_2O_7$. α) *Mit $2^1/_2$ Mol. H_2O.* — $Na_4V_2O_7$ gibt mit $CaCl_2$ einen weißen, amorphen Nd. — Der aus Na_3VO_4 und $CaCl_2$ entstehende weiße Nd. reagiert alkalisch, zieht CO_2 aus der Luft an und ist daher ein Gemenge von Calciumpyrovanadat und $Ca(OH)_2$. Roscoe (*Ann. Suppl.* 8, (1872) 107).

		Bei 100°	Roscoe.
4Ca	160	23.56	23.33
4V	205.2	30.21	
14O	224	32.98	
$5H_2O$	90	13.25	
$2(Ca_2V_2O_7),5H_2O$	679.2	100.00	

β) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Ueberschüssiges $CaCl_2$ ruft keinen Nd. in einer NH_4VO_3-Lsg. hervor; auf Zusatz von NH_3 bildet sich jedoch ein weißer, voluminöser Nd., der sich beim Kochen auf dem Boden des Gefäßes ansammelt, aus kleinen, durchsichtigen, zu Warzen vereinigten Nadeln besteht und die Zusammensetzung $Ca_2V_2O_7,2H_2O$ besitzt. Ll. in verd. SS.; verliert sein W. ohne zu schmelzen und färbt sich dabei gelb. Ditte (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1705; *J. B.* **1887**, 566).

b) CaO,V_2O_5. (*Normales Calciumvanadat*; *Calciummetavanadat.*) $Ca(VO_3)_2$. α) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Dargestellt durch Versetzen von NH_4VO_3-Lsg. mit $CaCl_2$ und Ausfällen mit Alkohol. — Hellgelbe Nadeln. Scheuer (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1898) 304).

	Berechnet für $Ca(VO_3)_2,3H_2O$	Gefunden Scheuer.	
Ca	13.69	13.67	13.58
V	34.93	34.45	34.63

β) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Wie das Strontiumsalz. — Weiße oder gelbliche Rinden. Berzelius. Gelbweiße Warzen. Norblad. Durch Wechselzersetzung von K_2O,V_2O_5 und $CaCl_2$. Da die Verbindung ll. ist, dauert es mehrere Tage, bis die Abscheidung gelblichweißer, warzenartiger Kristalle beginnt. Manasse (*Ann.* **240**, (1887) 44). — Luftbeständig. Verliert neben konz. H_2SO_4 11.39 % H_2O (2 Mol. = 11.59 %), bei 180° das W. vollständig. Schmilzt beim Glühen und erstarrt kristallinisch, gleich V_2O_5. Norblad. — Noch (weit, Norblad) leichter löslich als das Strontiumsalz, kann aus der verd. wss. Lsg. nicht durch A. gefällt werden. Kalkwasser fällt aus der Lsg. einen zuerst gelben, dann weißen Nd. (von a?). Berzelius.

			Norblad. (Mittel)	Manasse.
CaO	56	18.03	18.62	17.96
V_2O_5	182.6	58.79	59.59	58.65
$4H_2O$	72	23.18	23.33	23.56
$Ca(VO_3)_2,4H_2O$	310.6	100.00	101.54	100.17

c) $3CaO,4V_2O_5,15H_2O$. (*$^4/_3$-fach saures Calciumvanadat.*) — Wurde nur einmal erhalten, als gleiche Aeq. von Kaliumdivanadat und $CaCl_2$ mit überschüssiger Essigsäure versetzt und sehr stark eingedampft wurden. Das Filtrat von dem infolge von Zersetzung ausgeschiedenen braunen Nd. lieferte ein schön rotes Salz in kleinen Tafeln. Manasse.

			Manasse.
3CaO	168	14.39	14.21 (Diff.)
$4V_2O_5$	728.8	62.46	62.32
$15H_2O$	270	23.15	23.47
$3CaO,4V_2O_5,15H_2O$	1166.8	100.00	100.00

d) $CaO,2V_2O_5$. (*Calciumdivanadat.*) α) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Beim freiwilligen Verdunsten von gleichen Aeq. Kaliumdivanadat und $CaCl_2$ in

ziemlich konz. Lsg. erhalten. — Schön rote Kristallkruste. MANASSE (*Ann.* **240**, (1887) 44).

			Manasse.
CaO	56	10.58	10.49
$2V_2O_5$	364.8	69	68.77 (Diff.)
$6H_2O$	108	20.42	20.74
$CaO,2V_2O_5,6H_2O$	528.8	100.00	100.00

β) *Mit 9 H_2O.* — Wie das Baryumsalz. BERZELIUS. Aus $CaCl_2$ und Ammoniumdivanadat. v. HAUER (*Sitz.-Ber. Akad. Wien, math.-natw. Cl.* **39**, (1860) 452). NORBLAD erwähnt lediglich die Existenz mehrerer Salze mit verschiedenem Wassergehalt. — Große, pomeranzenrote, nicht verwitternde Kristalle, BERZELIUS, von goldgelbem Flächenschimmer. Anscheinend von der Form des Natrium- und Baryumsalzes. — Schmilzt leicht und ist nach dem Schmelzen fast unl. in Wasser, v. HAUER, sonst leicht löslich. BERZELIUS. v. HAUER.

			v. Hauer.		
CaO	56	9.60	8.77	9.34	
$2V_2O_5$	365.2	62.62			
$9H_2O$	162	27.78	27.37	27.00	27.46
$CaO,2V_2O_5,9H_2O$	583.2	100.00			

e) $3CaO,7V_2O_5,7H_2O$ (?). — Beim Umkristallisieren des Salzes f) schied sich beim Lösen in h. W. auf freier Flamme ein braunrotes, amorphes Pulver aus, das in W. sehr wenig l. war. Es wurde mit W. gewaschen, zwischen Fließpapier gepreßt und über $CaCl_2$ getrocknet. — Tief scharlachrotes Pulver, vielleicht nur ein zufälliges Gemenge. MANASSE (*Ann.* **240**, (1887) 46).

			Manasse.
3CaO	168	10.69	10.46
$7V_2O_5$	1276.8	81.29	81.25
$7H_2O$	126	8.02	8.26
$3CaO,7V_2O_5,7H_2O$	1570.8	100.00	99.97

f) $3CaO,8V_2O_5,26H_2O$. (*⁸/₃-fach saures Calciumvanadat*). — Gleiche Aeq. Kaliumdivanadat und $CaCl_2$ wurden in warmem W. gelöst, mit etwas Essigsäure versetzt und bei möglichst niederer Temp. auf dem Wasserbade eingeengt. Nach dem Erkalten schieden sich schöne, rote, glänzende Kristalle ab, die aus heißem W. (siehe oben e) vorsichtig umkristallisiert, mit sehr verd. A. und mit Ae. gewaschen und an der Luft getrocknet wurden. — Verliert bei 100° 17.77 % H_2O, bei 180° die Gesamtmenge. Abs. A. zersetzt die Kristalle unter Wasserverlust. MANASSE.

			Manasse.
3CaO	168	8.02	8.00
$8V_2O_5$	1459.2	69.64	69.47 (Diff.)
$26H_2O$	468	22.34	22.53
$3CaO,8V_2O_5,26H_2O$	2095 2	100.00	100 00

g) $CaO,3V_2O_5,12H_2O$. (*Calciumtrivanadat*). — Mischt man überschüssiges NH_4VO_3 mit $Ca(NO_3)_2$ und wenig HNO_3, so erhält man eine rote Lsg., aus der beim langsamen Verdunsten rote, goldglänzende Kristalle von $CaO,3V_2O_5,12H_2O$ sich abscheiden. Sehr ll. in W., verwandeln sich beim Kochen damit in ein gelbes Pulver. A. DITTE (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1705; *J. B.* **1887**, 565).

B. *Calciumkaliumvanadat.* $CaO,4K_2O,10V_2O_5,22H_2O$. [*Calciumkaliumdivanadat.*] — Wurde erhalten, als die Mutterlauge von A, f) mit etwas Essigsäure stark eingedampft wurde. — Kleine, goldbraune Kristallschuppen. MANASSE (*Ann.* **240**, (1887) 46).

			Manasse.
CaO	56	2.11	2.16
$4K_2O$	376	14.18	
$10V_2O_5$	1824	68.78	69.18
$22H_2O$	396	14.93	14.83
$CaO,4K_2O,10V_2O_5,22H_2O$	2652	100.00	

C. *Calciumpervanadat.* $Ca(VO_4)_2$. — Man versetzt eine gesättigte Lsg. von NH_4VO_3 in angesäuertem Wasserstoffperoxydwasser mit $CaCl_2$ und

einer genügenden Menge von Alkohol. — Gelber, mikrokristallinischer Niederschlag. SCHEUER (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1898) 298).

	Berechnet für $Ca(VO_4)_2$		SCHEUER.	
Ca	14.81	14.58	14.65	14.66
V	37.77	37.22	37.53	36.30
O	11.83	11.48	11.40	11.38

D. *Calciumhalogenovanadate.* — a) *Calciumvanadat mit Calciumchlorid.* [*Calciumvanadinwagnerit*]. $CaCl_2,Ca_3(VO_4)_2$. — Man schmilzt bei mäßiger Hitze V_2O_5 mit einem Ueberschuß von $CaCl_2$ zusammen und zieht aus der erkalteten Schmelze das nicht verbundene $CaCl_2$ mit W. aus, wobei weiße, diamantglänzende, rhombische Kristalle von D, a zurückbleiben, deren Winkel mit denen des monoklinen Wagnerits (s. Bd. II, 2) nahezu übereinstimmen. Neigung der Flächen zweier Zonen = 90°. (110) : (1$\bar{1}$0) = 82°34'; (110) : (100) = 41°.17'. Spez. Gew. 4.01. HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* **77**, (1873) 896).

			HAUTEFEUILLE.
$CaCl_2$	111	24.05	23.75
3CaO	168	36.39	36.66
V_2O_5	182.6	39.56	39.07
$CaCl_2,Ca_3(VO_4)_2$	461.6	100.00	99.48

Es gelang nicht, mit $CaFl_2$ einen solchen Wagnerit darzustellen. HAUTEFEUILLE.

b) $CaBr_2,Ca_3(VO_4)_2$. — Entsteht analog der vorigen Verb.; dünne, glänzende Blättchen. DITTE.

c) $CaBr_2,3[Ca_3(VO_4)_2]$. [*Calciumvanadinapatit.*] — Entsteht bei kurzem Zusammenschmelzen von V_2O_5 und viel überschüssigem NaBr und $CaBr_2$ (10 T. NaBr + 1 T. $CaBr_2$). — Weiße, seidenglänzende Kristalle. DITTE (*Compt. rend.* **94**, (1882) 1592; **96**, (1883) 575, 846, 1226; *Ber.* **16**, (1883) 1097).

d) $CaJ_2,3[Ca_3(VO_4)_2]$. — Analog dem Vorigen. — Hexagonale, farblose, durchsichtige Nadeln. DITTE.

E. *Calciumsulfovanadat?* — Wie bei Baryum und Strontium.

Vanadin und Magnesium.

A. *Magnesiumvanadate.* — a) $MgO,V_2O_5,6H_2O$. (*Magnesiummetavanadat.*) $Mg(VO_3)_2,6H_2O$. — Man kocht Magnesia alba mit V_2O_5 und W. Beim Verdunsten des farblosen Filtrats an der Luft hinterbleibt ein Sirup, der allmählich konzentrisch strahlig erstarrt. BERZELIUS. Versetzt man das konz. Filtrat mit A., so bildet sich neben einem milchweißen, in der Fl. suspendierten Pulver ein gelber Sirup, der nach mehreren Tagen zum größeren Teil zu ganz kleinen, farblosen, prismatischen Kristallen erstarrt, die in Rosetten strahlenförmig vereint sind. MANASSE (*Ann.* **240**, (1887) 48). — Sehr leicht in W. l. BERZELIUS. Verliert beim Erhitzen sein Kristallwasser, wird zitronengelb und schmilzt bei höherer Temp. DITTE (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1705; *J. B.* **1887**, 565). — Nach SUGIURA u. BAKER (*J. Chem. Soc.* **35**, (1879) 713) entsteht beim Verdunsten der wss. Lsg. kein einheitliches Produkt.

			MANASSE.
MgO	40	12.10	
V_2O_5	182.4	55.21	54.87
$6H_2O$	108	32.69	33.27
$Mg(VO_3)_2,6H_2O$	330.4	100.00	

b) $2(2MgO,3V_2O_5),19H_2O$. (*1½-fach saures Magnesiumvanadat*). — 1. Scheidet sich beim Versetzen einer heißen Lsg. von Kaliumdivanadat mit einem kleinen Ueberschuß von $MgSO_4$ in Gestalt einer fein kristallinischen Kruste fast quantitativ aus, da es in k. W. schwer l. ist. — Gelblichrote, sehr kleine, unvollkommen ausgebildete Kristalle. Verliert bei 200° alles W. — 2. Bildet sich auch bei Zusatz von Essigsäure, doch sind die so erhaltenen

talle weit regelmäßiger ausgebildet und zeigen eine schön rote Farbe. metrisch; a : b : c = 0.7928 : 1 : 0.9506. $\alpha = 114°28'$; $\beta = 108°18'$; $\gamma = 74°17'$. Betete Formen: a{100}, b{010}, c{001}, m{110}, q$\{0\bar{1}1\}$, o$\{\bar{1}\bar{1}1\}$. c und a vorherrschend; mal tafelig nach a. (100) : $(0\bar{1}0)$ = *80°37'; (100) : (001) = *76°41'; (010) : (001) = *68°54'; (110) = *43°19'; $(0\bar{1}1)$: $(0\bar{1}0)$ = *58°14'. Vollkommen spaltbar nach a und c. A. Fock Krystallogr. **17**, (1890) 1). Manasse (*Ann.* **240**, (1887) 49). Das Salz lt Spuren von Kalium. Manasse.

			Manasse.
4MgO	160	10.02	9.76
$6V_2O_5$	1094.4	68.55	68.46
$19H_2O$	342	21.42	21.42
$2(2MgO,3V_2O_5),19H_2O$	1596.4	99.99	99.64

A. Fock findet zwischen diesem Salze, dem auf Seite 167 beschriebenen Baryumsalze f) en später zu behandelnden vanadinsauren Salzen: $KMnV_5O_{14},8H_2O$, $KCoV_5O_{14},8H_2O$, $_5O_{14}.8H_2O$ eine ausgesprochene Isomorphie. Wahrscheinlich gehören auch die nicht end untersuchten Calcium- und Strontiumverbindungen hierher. Um diese kristallo- ische Analogie mit der Konstitution in Einklang zu bringen, betrachtet er alle diese ndungen als Salze der normalen Säure HVO_3. Ein Teil des Wassers wird dann Kononswasser, und der restierende Wassergehalt ungefähr gleich. Es handelt sich demum „isomorphe Mischungen nach rationalem Verhältnis eines normalen Vanadats des ms, Zinks etc. mit der normalen freien Säure bzw. dem Kaliumsalz". Damit ist auch iderspruch, daß Doppelsalze (z. B. das K-Co-Salz) mit der einfachen Verbindung, (z. B. dem lz) isomorph sind, behoben. Näheres darüber A. Fock (*Einleitung in die chemische allographie, Leipzig* **1889**, S. 70).

c) $3MgO,5V_2O_5,28H_2O$. (*⁵/₃-fach saures Magnesiumvanadat*). — Man kocht nesia alba mit W. und amorphem V_2O_5 und versetzt die farblose Lsg. mit gsäure im Ueberschuß. Die tiefbraunrote Lsg. scheidet bei freiwilligem unsten zwei Arten von Kristallen ab: dunkelbraune, fast schwarze glänzend rote (dem $K_2Cr_2O_7$ ähnlich). Beide besitzen die gleiche Zunensetzung. — α) Braune, kurz prismatische Kristalle. Triklin; a : b : c 00 : 1.003 : 1.012. $\alpha = 89°24'$; $\beta = 104°20'$; $\gamma = 82°22'$. Beobachtete Formen: a{100}, }, c{001}, m{110}, n{210}, n'$\{2\bar{1}0\}$, q{012}, q'$\{0\bar{1}2\}$, o$\{11\bar{1}\}$, r$\{10\bar{1}\}$. Prismatisch nach Achse. (100) : $(0\bar{1}0)$ = 98°2'; (001) : (100) = 75°27'; (001) : (010) = 92°35'; (100) : (110) 52'; (100) : $(10\bar{1})$ = 51°9'; (110) : $(11\bar{1})$ = 40°28'. Spez. Gew. bei 18°: 2.199. ura u. Baker (*J. Chem. Soc.* **35**, (1879) 715; *J. B.* **1879**, 288). — β) Rote, natische Kristalle. Beobachtete Formen: c{001}, b{010}, a{100}, m$\{1\bar{1}0\}$, r$\{10\bar{1}\}$, , o'$\{1\bar{1}\bar{1}\}$. (100) : (001) = 76°50'; (100) : (010) = 71°56'; (100) : $(1\bar{1}0)$ = 44°18'; (001) : $(1\bar{1}1)$ 2'; $(1\bar{1}0)$: $(1\bar{1}1)$ = 43°2'. Triklin; a : b : c = 1.000 : 1.261 : 0.8525. $\alpha = 93°35'$; $\beta = 101°30'$; 66°55'. Spez. Gew. bei 18° 2.167. Sugiura u. Baker. Manasse (*Ann.* **240**, 7) 51).

			Manasse.	Sugiura u. Baker	
			Rote Kristalle	Braune Kristalle Mittel	Rote Kristalle
3MgO	120	7.81		7.90	
$5V_2O_5$	912	59.38	59.3	59.66	59.97
$28H_2O$	504	32.81	32.85	32.86	32.51
$,5V_2O_5,28H_2O$	1536	100.00			

d) $MgO,2V_2O_5$. (*Magnesiumdivanadat*). α) *Mit 8 Mol. H_2O.* — 1. Die Lsg. liefert bei freiwilligem Verdunsten gelbe Blätter, bei Zusatz A., der nicht alles fällt, ein gelbes Pulver. Berzelius. — 2. Man fällt oniumdivanadat mit $MgSO_4$ und kristallisiert aus heißem W. um. bei ist besondere Vorsicht nötig, weil sich das Salz in h. Lsg. noch ter als andere Divanadate zersetzt. Die Mutterlauge gibt schließlich ein viel eres und wasserreicheres Salz, wie es scheint, Magnesiumtrivanadat. v. Hauer. hiermit die Angaben Manasse's unter b)]. — Schwer in W. l., Berzelius, daher in größeren Kristallen zu erhalten, jedoch weit leichter l. als das umsalz. v. Hauer.

				v. Hauer.	
MgO	40	7.29	6.25	7.22	
$2V_2O_5$	365.2	66.49			
$8H_2O$	144	26.22	25.70	25.42	25.71
$MgO,2V_2O_5,8H_2O$	549.2	100.00			

β) *Mit 9 Mol. H_2O.* — Durch Versetzen einer heißgesättigten Lsg. von NH_4VO_3 mit überschüssigem $MgCl_2$ und Essigsäure; glänzende, durchsichtige, rote Kristalle. Ditte (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1705; *J. B.* **1887**, 565). — Ein *Ammoniummagnesiumvanadat* konnte Ditte (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1844) *nicht* erhalten.

B. *Magnesiumvanadichlorid.* — Wegen Existenz eines solchen vgl. diesen Bd. S. 152 unter B.

Vanadin und Beryllium.

Berylliumvanadat. — Sowohl das Meta- wie das Divanadat sind gelbe Pulver, in W. mit gelber Farbe schwer löslich. Berzelius.

Vanadin und Aluminium.

A. *Aluminiumvanadin.* — Eine schmiedbare Aluminiumlegierung mit ca. 2.5% V entsteht beim Eintragen einer Mischung von V_2O_5 und Aluminiumfeile in geschmolzenes Aluminium. Moissan (*Compt. rend.* **122**, (1896) 1297; *Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 174). Reduziert man V_2O_5 mit Al nach Goldschmidt und behandelt das Reaktionsprod. mit verd. HCl, so bleiben glänzende Blättchen von kristallisiertem AlV zurück. Matignon u. Monnet (*Compt. rend.* **134**, (1902) 542; *C.-B.* **1902**, I. 800) erhielten nach dem Goldschmidt'schen Verfahren kristallisiertes AlV in glänzenden Blättchen, welches beim Behandeln des Reduktionsproduktes mit verd. HCl zurückbleibt.

			Matignon u. Monnet.
V	51.2	65.39	67.87
Al	27.1	34.61	32.81
VAl	78.3	100.00	100.68

B. *Aluminiumvanadate.* — Verhalten sich wie die Berylliumsalze, sind nur noch schwieriger löslich. Berzelius.

Ueber den Gehalt von natürlichen Thonerdeverbindungen an V s. unter Vorkommen S. 59, 60.

Vanadin und Titan.

Ueber das Vorkommen von V im Rutil s. S. 59.

Vanadin und Silicium.

A. *Siliciumvanadin. Vanadinsilicide.* — Setzt man V_2O_5 im Kohlentiegel dem heftigsten Gebläsefeuer aus, so entsteht eine anscheinend metallische, wie Bi rötlichweiße, gepulvert graue Masse. Sie ist schwierig zu pulvern, spröde, nicht magnetisch und leitet die Elektrizität gut. Johnston (*N. Ed. J. of Sc.* **5**, (1831) 166, 318). Wahrscheinlich Siliciumvanadin. Roscoe (*Ann. Suppl.* **7**, (1870) 81). S. auch III. 2, 117.

a) V_2Si. — 1. Ein Gemisch von 120 g V_2O_3 und 14 g Si wird im elektrischen Ofen durch einen Strom von 1000 Amp. und 50 Volt erhitzt, das zerkleinerte, weiße Metallkorn zwei Stunden lang mit konz. h. H_2SO_4 behandelt, pulverisiert, mit 10%iger Kalilauge ausgekocht und schließlich

mechanisch (durch $CHBr_3$) von einigen Graphitkristallen befreit. Bei Verwendung von V_2O_5 muß von diesem das Zehnfache der Theorie: $2V_2O_5 + 7Si = 2V_2Si + 5SiO_2$ genommen werden. — 2. Ein Gemisch von V_2O_3, Si und Kohle, in dem das V_2O_3 die theoretisch nach: $2V_2O_3 + 2Si + 3C = 2V_2Si + 3CO_2$ notwendige Menge um 10 % übersteigt, wird vier Minuten lang im elektrischen Ofen durch einen Strom von 500 Amp. und 50 Volt erhitzt und das aus V_2Si und VC bestehende Reaktionsprod. in der Hitze nacheinander mit 50 %iger HNO_3 und 10 %iger Kalilauge behandelt. — 3. Ein Gemisch von 15 T. V_2O_3, 7 T. Si und 2 T. Cu wird vier Minuten lang durch einen Strom von 700 Amp. und 50 Volt erhitzt und das Reaktionsprod., eine Lsg. von V_2Si in einem Gemisch von Kupfersilicid und Kupfervanadiumlegierung wie bei 2. behandelt. — Silberweiße, metallglänzende, spröde Prismen, ritzen leicht Glas. D^{17}. 5.48. Unl. in W., A., Ae. und Bzn. Schmelzen im elektrischen Ofen, schwerer als VSi_2 (s. unten). Weniger widerstandsfähig gegen Fl, Cl und vor allem gegen Br als VSi_2; wird durch HCl-Gas unter B. eines rotbraunen, kristallinischen Siliciumvanadiumdoppelchlorides angegriffen, durch schm. Si leicht in VSi_2 verwandelt. Moissan u. Holt (*Compt. rend.* **135**, (1902) 493; *C.-B.* **1902**, II. 1092).

			Moissan u. Holt.		
			1.	2.	3.
2V	102.4	78.46	78.52	79.12	77.60
Si	28.4	21.54	20.90	21.51	21.83
V_2Si	130.8	100.00	99.42	100.63	99.43

(1) enthielt 1.90, (2) 4.22 und (3) 2.80 % Carborundum. Moissan u. Holt.

b) VSi_2. — Man erhitzt entweder V_2O_3 mit etwas mehr als der fünffachen Menge kristallisierten Si zwei Minuten lang durch einen Strom von 1000 Amp. und 50 Volt, oder man schmilzt ein Gemisch von 10 g V_2O_5, 10 g Si und 5.5 g Mg nach dem Verfahren von Goldschmidt zusammen. Durch wiederholte abwechselnde Behandlung des Reaktionsproduktes mit 10 %iger KOH und konz. HNO_3 oder H_2SO_4 wird das Vanadinsilicid, VSi_2, in Form metallglänzender Prismen, D. 4.42, abgeschieden. — Sehr beständig, ritzt Glas, schm. und verflüchtigt sich im elektrischen Ofen; ist unl. in W., Bzn., A. und Ae; l. nur in schm Si und schm. Kupfersilicid. Gegen KOH u. NH_3. HCl, HNO_3, H_2SO_4 und Mischungen von HNO_3 und HCl oder H_2SO_4 beständig; wird aber von k. verd. HFl sofort angegriffen. Von Fl wird es erst bei Rotglut unter Feuererscheinung und Zurücklassung einer grünlich-braunen Masse zersetzt. Cl bildet bei Rotglut ohne Glüherscheinungen ein Gemisch von VCl_4 und $SiCl_4$, Brom ein solches von VBr_3, $VOBr_3$ und Si_2Br_6. Jod, O, S und H_2S greifen bei der Temp. des schm. Glases nur langsam und oberflächlich an. Beim Erhitzen mit HCl-Gas bildet sich $SiHCl_3$, VCl_2 und VCl_3; bei der Behandlung mit schm. KOH unter Gasentwicklung Kaliumsilikat und -vanadat. NH_3-Gas wirkt bei 1000° nur oberflächlich ein, schmelzende Metalle zersetzen das VSi_2 mehr oder weniger leicht, je nachdem wie sie sich mit Si oder V verbinden. Moissan u. Holt (*Compt. rend.* **135**, (1902) 78; *C.-B.* **1902**, II. 501).

			Moissan u. Holt.		
			1.	2.	3.
V	51.2	47.80	47.98	48.25	48.30
2Si	56.8	52.20	51.75	51.60	52.02
VSi_2	108.0	100.00	99.73	99.85	100.32

(1) enthielt 0.50, (2) 0.02 % freies Silicium. Moissan u. Holt.

B. *Vanadylsilikat.* — Hellgrauer Nd., welcher sich an der Luft braun, dann grün färbt und dabei in W. unl. wird. Berzelius.

C. *Vanadylsilicofluorid.* — 1. Die blaue Lsg. des VO_2 in H_2SiFl_6 hinterläßt bei raschem Verdampfen eine blaue Masse, die bei gelinder Hitze zu einer hellblauen porösen

Masse aufschwillt; bei freiwilligem Verdunsten färbt sich die Lsg. grün und hinterläßt einen mit Kristallen gemengten Sirup BERZELIUS. — 2. Kocht man V_2O_5 mit H_2SiFl_6 und A., so entsteht langsam eine blaue Lsg., die beim Eindampfen hellgrün wird und dann eine graue zerfließliche, in W. völlig l., amorphe Masse hinterläßt. GUYARD (*Bull. Soc. Chim. Paris* [2] 25, (1876) 352).

D. *Vanadiumsilicofluorid.* — H_2SiFl_6 löst V_2O_5 mit roter Farbe. Die Lsg. hinterläßt nach dem Verdampfen eine pomeranzengelbe, amorphe Masse, welche sich nur teilweise mit blaßgelber Farbe in W. löst. Der Rückstand ist voluminös, dunkelgrün und löst sich in konz. H_2SO_4 unter Entw. von $SiFl_4$ mit roter Farbe. BERZELIUS.

E. *Sog. Phosphorkieselvanadinsäure* (BERZELIUS). — 1. Entsteht bei der Bereitung von V_2O_5 aus der Taberger Schlacke (III. 2, 82). — 2. Läßt sich auch erhalten, indem man die Lsg. von Natriumphosphat, -silikat und -vanadat in HNO_3 abdampft, bis eine zitronengelbe, körnige Masse entsteht, diese mit W. anrührt, die sich zeigenden perlglänzenden Schuppen auf dem Filter sammelt, zwei- bis dreimal mit eiskaltem W. wäscht und zwischen Fließpapier auspreßt. Die Verbindung verliert beim Erhitzen W. und wird strohgelb. Reduzierende Stoffe grünen leicht. Wird durch wss. $(NH_4)_2CO_3$ unter Abscheidung von Kieselsäure zersetzt, die jedoch noch etwas V_2O_5 enthält. Löst sich ziemlich leicht mit gelber Farbe in W. und schießt daraus bei freiwilligem Verdunsten wieder in Schuppen an. BERZELIUS.

			BERZELIUS.
$3SiO_2$	180	19.21	19.5
$2V_2O_5$	365.2	38.97	39.0
$2P_2O_5$	284	30.30	30.0
$6H_2O$	108	11.52	11.5
$3SiO_2,2V_2O_5,2P_2O_5,6H_2O$	937.2	100.00	100.0

SiO_2-haltige Vanadinsäure löst sich in H_2SO_4 oder HCl ohne Abscheidung von Kieselsäure. BERZELIUS.

In einer Sodamutterlauge fand BAUMGARTEN (*Vork. des Vanadins im Aetznatron, Göttingen*, 1865; *J. B* 1865, 220) rote, Spuren von S, Fe und Al enthaltende Reguläroktaeder von $4Na_3PO_4.Na_2SiO.2NaFl.4H_2O$, in welche 1.92% V_2O_5 als Vertreter des P_2O_5 eingingen. Diese Kristalle konnten nicht synthetisch dargestellt werden Vgl. II. 1, 414.

Ueber das Vorkommen von Vanadin in natürlichen Silikaten (Ardennit, Lawrowit, Roscoelit, Vanadiolith) s. d. B. S. 55 bis 59. — Ueber künstlich dargestellten Vanadinatsodalith: THUGUTT (*Z. anorg. Chem.* 2, (1892) 91).

Vanadin und Chrom.

A. *Chromivanadat.* — Ueber die Fllg. des V_2O_5 als $CrVO_4$ durch Chromisalze in essigs. Lsg. s. CARNOT (*Compt. rend.* 104, (1887) 1850; 105, (1887) 119).

B. *Ammoniumvanadiumchromat.* $2(NH_4)_2O,V_2O_5,2CrO_3,7H_2O$. — 1. $(NH_4)_2CrO_4$ löst gegen 60° ziemlich viel V_2O_5 auf. Die rote Lsg. gibt, im Vakuum verdampft, kleine Kristalle von $2(NH_4)_2O,V_2O_5,2CrO_3,7H_2O$. Dampft man jedoch die Lsg. in der Siedhitze ein, so bilden sich die gelben Kristalle von Ammoniumtrivanadat. DITTE (*Compt. rend.* 102, (1886) 1019, 1105; *J. B.* 1886, 461). — 2. Durch Einw. von 2 Mol. CrO_3 auf eine wss. Lsg. von 2 Mol. NH_4VO_3 und 2 Mol. NH_3 und Verdunsten der bei 60° konzentrierten Lsg. über H_2SO_4 entstehen rote prismatische Kristalle von B, gemengt mit rotbraunen rhombischen Kristallen von $2(NH_4)_2O,3V_2O_5,6H_2O$. GLASSMANN (*Dissertation, Bern* 1904).

			GLASSMANN.
$2(NH_4)_2O$	104.28	16.97	16.53
V_2O_5	182.4	29.77	29.81
$2CrO_3$	200.24	32.70	32.56
$7H_2O$	126.10	20.56	21.10 (Diff.)
$2(NH_4)_2O,V_2O_5,2CrO_3,7H_2O$	613.02	100.00	100.00

Andere Vanadiumchromate konnten nicht erhalten werden. GLASSMANN.

Vanadin und Wolfram.

A. *Vanadylwolframat.* — Konz. Lsgg. eines Alkaliwolframates und eines Vanadylsalzes geben einen braungelben Nd., etwas in W. l.; längere Zeit unter W. befindlich, löst er sich in dem Maße, wie das VO_2 in V_2O_5 übergeht, völlig mit gelber Farbe. Berzelius.

B. *Schwefelwolframvanadin.* — Vanadylsulfat gibt mit Dreifach-Schwefelwolframammonium einen graubraunen Nd., in W. zu einer gelbbraunen Fl. l., die sich an der Luft allmählich trübt und S absetzt. Berzelius.

C. *Vanadiumwolframate. Allgemeines.* — Durch Behandeln von techn. $NaVO_3$ mit Essigsäure erhielt (1868) Rammelsberg $(NH_4)_2O,3V_2O_5,WO_3,6H_2O$ (vgl. II a). W. Gibbs stellte (1883) durch Kochen von Ammoniumparawolframat mit NH_4VO_3 die Verb. $4(NH_4)_2O,V_2O_5,5WO_3,2H_2O$, 11 aq her (vgl. II a, η) und Ditte (1886) durch Einw. von V_2O_5 auf Ammoniumwolframat $2(NH_4)_2O,V_2O_5,WO_3,10H_2O$ (vgl. a, ζ). — Rosenheim, welcher die Einw. von V_2O_5 auf die Parawolframate von Na, K, NH_4 und Ba systematisch näher untersuchte (1888), stellte fest, daß dabei orangegelbe Verbb. von der allgemeinen Formel $2R_2{}^IO,V_2O_5,4WO_3,xH_2O$ neben in sehr geringer Menge auftretenden purpurrot gefärbten Vanadinwolframaten gebildet werden. Die Natur der letzteren konnte von ihm nicht ermittelt werden. Die Molekulargröße der ersteren ist nach ihm $8R_2O,4V_2O_5,16WO_3,4xH_2O$ (vgl. II a, δ; II, b α; II, c α; II, e α). — Nach Friedheim (1890) sind jedoch diese Verbb. als Parawolframdivanadate $6R_2O,3V_2O_5,12WO_3 = 5R_2O,12WO_3 + R_2O,3V_2O_5$ aufzufassen; sie zeigen die Rkk. der Komponenten, die WO_3 ist z. B. durch SS. ausfällbar. Die Ammoniumverb. ist auch aus den Ammoniumsalzen beider SS. darstellbar. — Die dunkelroten bei der Einw. von V_2O_5 auf Parawolframate (s. o.) entstehenden Körper sind nach der allgemeinen Formel $4R_2O,3V_2O_5,12WO_3$ zusammengesetzt und als Metawolframtrivanadate $3(R_2O,4WO_3) + R_2O,3V_2O_5$ aufzufassen. Sie zeigen im wesentlichen die Rkk. der Metawolframate, sind z. B. durch SS. nicht fällbar und sind gleichfalls aus den Komponenten synthetisierbar; vgl. II a, ε; II, b, β; II, c, β; II, e, β. — Friedheim untersuchte auch die Einw. von WO_3 auf Vanadate und die Umsetzung von Wolframaten mit Vanadaten und klärte die Natur der Wolframvanadate überhaupt auf. — Friedheim u. Löwy erhielten (1894) aus Natriumparawolframat und Natriumvanadat die als Diwolframsesquivanadat aufgefaßte Verb. $5Na_2O,3V_2O_5,6WO_3,38H_2O$ $[3(Na_2O,2WO_3) + 2Na_2O,3V_2O_5] + 38H_2O$ (vgl. II c, γ) und stellten Umsetzungsprodd. desselben dar. — Rothenbach untersuchte (1890) die Umsetzungsprodd. von $6(NH_4)_2O,3V_2O_5,12WO_3$ mit Ba-, Sr-, Ca-, Mg- usw. Salzen und erhielt hierbei sehr kompliziert zusammengesetzte Körper; vgl. II, e, γ und II, f bis i. — Ob eine freie sog. „Vanadinwolframsäure" existiert, erscheint fraglich, vgl. I. (Die weiteren bisher bekannten Tatsachen ergeben sich ohne weiteres aus dem Folgenden.)

I. *Vanadinwolframsäure.* α) $4V_2O_5,16WO_3,41H_2O$. — Baryumwolframat und Baryumvanadat wurden in dem Verhältnis $1V_2O_5 : 4WO_3$ gemischt, in W. suspendiert und mit der zur Ausfällung des Ba nötigen Menge H_2SO_4 gekocht. Die rote Lsg. wurde filtriert und im Vakuum über P_2O_5 konzentriert. — Blättrige, tief violette Masse, in k. W. schwer, in warmem W. ll.; die Lsg. reagiert stark sauer, treibt aus Alkalikarbonaten CO_2 aus und wird durch Mineralss. sehr schwer zersetzt. — Bei 100 bis 120° entweichen 24 Mol. H_2O, so daß 17 Mol. Konstitutionswasser hinterbleiben; bei 250 bis 300° bleibt noch 1 Mol. H_2O zurück. Rosenheim (*Ann.* **251**, (1889) (Nach Friedheim (*Ber.* **23**, (1890) 1529) wahrscheinlich ein Gemenge von Metawolframsäure und löslichem Vanadinpentoxydhydrat.)

	Berechnet:	Rosenheim (Mittel).
WO_3	71.67	71.58 (Diff.)
V_2O_5	14.09	14.13
H_2O	14.24	14.29
	100.00	100.00

β) $V_2O_5,10WO_3.22H_2O$. — Beim Kochen des Glührückstandes von NH_4VO_3 mit Natriumparawolframat bildet sich eine grüngelbe Lsg., die durch Kochen mit HNO_3 oxydiert wird. Die nunmehr orangerote Fl. schied beim Stehen eine verhältnismäßig große Menge eines schwefelgelben, kristallinischen Nd. ab. Sehr wenig l. in k. W., etwas mehr in h. Wasser. Gibbs (*Am. Chem. J.* **5**, (1883–1884) 382).

V_2O_5	183	6.53	86.88	6.62	86.92
$10WO_3$	2320	80.35		80.30	
$22H_2O$	396	13.12		13.08	
$V_2O_5,10WO_3,22H_2O$	2899	100.00			

γ) $V_2O_5,18WO_3,36H_2O$. — Die Mutterlauge von β) gab beim Verdunsten schöne Nadeln. — Ll. in W. und daraus unzersetzt umkristallisierbar. Gibbs.

				Gibbs.		
V_2O_5	183	3.65	87.05		3.51	87.06
$18WO_3$	4176	83.40			83.55	
$36H_2O$	648	12.95		12.90	12.97	
$V_2O_5,18WO_3,36H_2O$	5007	100.00				

Rosenheim (*Ann.* **251**, (1889) 197) konnte bei einer Wiederholung der Versuche von Gibbs die Verbb. β) und γ) nicht erhalten.

II. *Vanadinwolframate.* a) *Ammoniumvanadinwolframate.* α) $(NH_4)_2O,3V_2O_5,WO_3,6H_2O$. — Wurde aus käuflichem Natriumvanadat nach Zusatz von Essigs. bis zur dunkelroten Färbung durch freiwilliges Verdunsten erhalten. — Sehr schöne braunschwarze Würfeloktaeder. — Gibt beim Erhitzen W. und NH_3 ab und hinterläßt einen braunen geschmolzenen Rückstand. Rammelsberg (*Ber.* **1**, (1868) 161; *J. B.* **1868**, 226).

			Rammelsberg.	
$(NH_4)_2O$	52	5.54	5.76	
$3V_2O_5$	547.8	58.29	59.75	60.18
WO_3	232	24.68	23.41	
$6H_2O$	108	11.49	11.08	
$(NH_4)_2O,3V_2O_5,WO_3,6H_2O$	939.8	100.00	100.00	

β) $3[3(NH_4)_2O,7V_2O_5],5[5(NH_4)_2O,12WO_3],58H_2O$ (?). — Aus einer Lsg. äquivalenter Mengen von $4Na_2O,3V_2O_5,12WO_3,38H_2O$ (s. S. 182) und NH_4NO_3 scheiden sich beim Verdunsten über $CaCl_2$ zuerst braunrote, teils oktaedrische, teils würfelförmige, stark glänzende Kriställchen aus, deren Zusammensetzung nicht ermittelt wurde. Teils mit, teils nach diesem Salz kristallisieren große, orangerote Oktaeder von β) aus welche durch Mineralsäuren fällbares WO_3 enthalten. Rothenbach (*Ber.* **23**, (1890) 3051).

	Berechnet:	Rothenbach. (Mittel).
$(NH_4)_2O$	8.42	8.50
WO_3	72.75	72.73
V_2O_5	13.37	13.39
H_2O	5.46	5.34
$3[3(NH_4)_2O,7V_2O_5],5[5(NH_4)_2O,12WO_3],58H_2O$	100.00	99.96

γ) $7(NH_4)_2O,4V_2O_5,14WO_3,16H_2O$. — Bei einer Wiederholung der Versuche nach Gibbs anstatt η), s. S. 181, erhalten. — Aeußerlich diesem ähnlich, gibt mit $AgNO_3$ zuerst eine sirupöse, dann kristallinische braune Fällung; $HgNO_3$ fällt rötlichgelb flockig; HCl u. HNO_3 fällen Wolframtrioxydhydrat. Rosenheim (*Ann.* **251**, (1889) 197).

	Berechnet:	Rosenheim.
$(NH_4)_2O$	7.86	8.10
V_2O_5	15.76	15.73
WO_3	70.16	70.09
H_2O	6.22	6.08
$7(NH_4)_2O,4V_2O_5,14WO_3,16H_2O$	100.00	100.00

δ) $2(NH_4)_2O,V_2O_5,4WO_3$. 1. Mit $3\,^1/_4$ Mol. H_2O. — Kocht man saures Ammoniumwolframat mit Vanadinpentoxydhydrat, so entsteht eine tiefrote Lösung, aus welcher geringe Mengen von kleinen granatroten Kriställchen (vgl. ε), daneben orangerote, nicht sehr gut ausgebildete Kristalle von δ1) auskristallisieren; verwittern sehr leicht und verlieren schon bei 100° NH_3. Verhält sich gegen Reagentien wie die K- und Na-Verbindung (s. S. 182). Rosenheim (*Ann.* **251**, (1889) 197).

	Berechnet:	Rosenheim.
$(NH_4)_2O$	8.17	8.43
V_2O_5	14.33	14.68
WO_3	72.90	71.78
H_2O	4.60	5.11
$2(NH_4)_2O,V_2O_5,4WO_3,3^1/_4H_2O$	100.00	100.00

2. Mit 4 Mol. H_2O. — Läßt man auf 1 Mol. Ammoniumparawolframat 14 Mol. NH_4VO_3 in h. wss. Lsg. in der Siedhitze einwirken, so gehen die beiden sehr schwer l. Verbindungen sehr bald unter intensiver Rotfärbung und unter Entweichen von NH_3 in Lsg. Beim Eindampfen der Lsg. scheidet sich zunächst NH_4VO_3 ab, worauf aus der verbleibenden Mutterlauge nach sehr starker Konzentration orangerote, rhomboedrische Kristalle von δ2) erhalten werden. — Arbeitet man bei möglichst niederer Temperatur, so scheidet sich nach dem NH_4VO_3 zunächst $2(NH_4)_2O,5V_2O_5,9H_2O$ (vgl. d. Bd. S. 95) und sodann δ2) aus. Friedheim u. Löwy (*Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 24).

			Friedheim u. Löwy.	
$2(NH_4)_2O$	104	8.08	8.15	8.01
V_2O_5	182.4	14.18	14.12	
$4WO_3$	928	72.14	72.03	
$4H_2O$	72	5.60	5.70	5.84
$2(NH_4)_2O,V_2O_5,4WO_3,4H_2O$	1286.4	100.00	100.00	

Nach Friedheim (*Ber.* **23**, (1890) 1519 sind δ1) und 2) verschiedene Hydrate von $6(NH_4)_2O,3V_2O_5,12WO_3$ d. h. von Ammoniumparawolframtrivanadat $[5(NH_4)_2O,12WO_3],[(NH_4)_2O,3V_2O_5]$, während nach Rosenheim die vervierfachte Formel die wahre Molekulargröße darstellt. (Vgl. Allgemeines und bei der entsprechenden Natriumverbindung c, α.)

ε) $4(NH_4)_2O,3V_2O_5,12WO_3,30H_2O$. — Entsteht nach Friedheim (a. a. O. S. 1519) neben δ1) und Ammoniummetawolframat bei der Einwirkung von Vanadinpentoxyd auf wss. Ammoniumparawolframat in der Siedhitze oder (a. a. O. S. 1516) aus Ammoniummetawolframat, saurem Ammoniumvanadat und Essigsäure. Granatrote Oktaeder, welche die Reaktionen der Natriumverbindung II, c, β zeigen. Friedheim.

ζ) $2(NH_4)_2O,V_2O_5,5WO_3,10H_2O$. — Glänzende, dunkelrote Oktaeder, die durch Einwirkung von V_2O_5 auf Ammoniumwolframat entstehen. Ditte (*Compt. rend.* **102**, (1886) 1019; *J. B.* **1886**, 462). Nach Friedheim (a. a. O. S. 1519) identisch mit ε).

η) $4(NH_4)_2O,V_2O_5,5WO_3,13H_2O$. — Wenn man Ammoniumparawolframat mit einer Lsg. von NH_4VO_3 kocht, so erhält man eine gelbrote Fl., die beim Verdunsten orangegelbe, kristallinische Krusten abscheidet. — Nicht sehr l. in k., ll. in h. W. und daraus umkristallisierbar. Die Lsg. gibt Ndd. mit $AgNO_3$, $HgNO_3$ und mit überschüssigem KBr. Gibbs (*Am. Chem. J.* **5**, (1883—1884) 380). — Ist nach Rosenheim wahrscheinlich identisch mit γ). —

			Gibbs.
$4(NH_4)_2O$	208	11.65	11.57
V_2O_5	183	10.26	11.09
$5WO_3$	1160	64.99	
$13H_2O$	234	13.10	13.04
$4(NH_4)_2O,V_2O_5,5WO_3,13H_2O$	1785	100.00	

b) *Kaliumvanadinwolframate.* α) $2K_2O,V_2O_5,4WO_3,8^1/_4H_2O$. — Aus $3K_2O,7WO_3$ und V_2O_5-Hydrat bildet sich bei anhaltendem Kochen eine tiefrote Lsg., welche nach Verdampfen zur Sirupskonsistenz tiefrote Kristalle (vgl. bei b, β) und solche von α) ergibt. — In W. ll., zeigt die Reaktionen der entsprechenden Natriumverbindung (s. S. 182). Rosenheim

β) $(5Na_2O,3V_2O_5,6WO_3,21H_2O),4(5K_2O,3V_2O_5,6WO_3,21H_2O)$. — Prächtige, feine, etwas heller als α) gefärbte Nadeln. Friedheim u. Löwy.

			Friedheim u. Löwy.	
$4K_2O$	376	13.65	13.92	—
Na_2O	62	2.25	2.47	—
$3V_2O_5$	547.2	19.86	19.45	—
$6WO_3$	1392	50.52	50 62	50.43
21^*H_2O	378	13.72	13.44	13.31
$(5Na_2O,3V_2O_5,6WO_3,21H_2O),4(5K_2O,3V_2O_5,6WO_3,21H_2O)$	2755.2	100.00	99.90	

*) Im Original ist irrtümlich $22H_2O$ angegeben. Pr.

γ) $4(5Na_2O,3V_2O_5,6WO_3,24H_2O),3(5K_2O,3V_2O_5,6WO_3,24H_2O)$. — Durch Umsetzung des Reaktionsproduktes zwischen Kaliumparawolframat und normalem Vanadat mit NaCl erhalten. — Große, rhomboedrische Kristalle. Friedheim u. Löwy (*Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 23).

			Friedheim u. Löwy.	
$20Na_2O$	1240	6.45	6.61	
$15K_2O$	1410	7.35	7.37	
$21V_2O_5$	3830.4	19.90	19.83	19.81
$42WO_3$	9744	50.59	50.56	
$168H_2O$	3024	15.71	15.70	15.74
$4(5Na_2O,3V_2O_5,6WO_3,24H_2O),3(5K_2O,3V_2O_5,6WO_3,24H_2O)$	19248.4	100.00	100.07	

e) *Baryumvanadinwolframate.* α) $2BaO,V_2O_5,4WO_3$ *mit* $11\frac{1}{4}$ *oder* $13H_2O$. — 1. Eine gewogene Menge sauren Natriumwolframates wurde mit Vanadinpentoxydhydrat gekocht (s. oben c, α) und die erhaltene Lsg. mit einer genau berechneten Menge $BaCl_2$-Lsg. gekocht, die gerade hinreichte, das angewandte $3Na_2O,7WO_3$ in das Ba-Salz zu verwandeln. Hierbei nahm die tiefrote Fl. eine hellere Färbung an und lieferte beim Verdunsten über H_2SO_4 schön ausgebildete, durchsichtige, orangefarbige Kristalle, meist in zusammenhängenden Krusten. Rosenheim (*Ann.* **251**, (1889) 218). Vgl. auch Friedheim (*Ber.* **23**, (1890) 1520). — 2. Durch Einwirkung von V_2O_5 auf Baryumparawolframat in der Siedehitze. — 3. Aus 1 Mol. $BaCO_3$, 3 Mol. V_2O_5 und 1 Mol. $5BaO,12WO_3$ (oder aus 6 Mol. $BaCO_3$, 12 Mol. WO_3 und 3 Mol. V_2O_5 etc.) durch langes Sieden mit Wasser oder, noch besser, unter Druck. Friedheim (a. a. O., S. 1521, 1523). — 4. Durch Versetzen der Lsg. von $5Na_2O,3V_2O_5,6WO_3,38H_2O$ (vgl. S. 183) mit $BaCl_2$ entsteht ein gelber Nd., der vielleicht ein Gemenge von $2(BaO,WO_3)$ und $3(BaO,V_2O_5)$ ist. Das gelbe Filtrat davon gibt beim Konzentrieren über H_2SO_4 schöne gelblich-rote, rhombische Kristalle. Friedheim u. Löwy (*Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 18). — Rhombisch; a : b : c = 0.8332 : 1 : 1.4264. Beobachtete Formen: a{100}, c{001}, q{011}, r{101}, p{111}, o{211}. Tafelförmig nach c. (011) : (01$\bar{1}$) = 70°4′; (100) : (111) = 45°30′. Optische Achsenebene {010}. Fock (*Ann.* **251**, (1889) 197). Verwittert ziemlich schnell und ist nicht ll. — Die Rkk. der Lsg. sind die der analogen Alkalisalze. — Bei 100 bis 120° bleiben noch etwa 9 Mol. H_2O, bei 250 bis 300° noch etwa 1 Mol. H_2O gebunden, so daß die Formel geschrieben werden kann: $8BaO,4V_2O_5,16WO_3,9H_2O,44aq$. Rosenheim. — Enthält jedoch nach Friedheim (a. a. O. S. 1520) nur 13 Mol. H_2O, nach Friedheim u. Löwy $11\frac{1}{4}$ Mol. H_2O und ist Baryumparawolframtrivanadat $6BaO,3V_2O_5,12WO_3$, mit 39 oder 34 Mol. H_2O.

	Berechnet für $8BaO,4V_2O_5,16WO_3,53H_2O$	Rosenheim. (Mittel)				Friedheim u. Löwy.	
BaO	18.49	18.56	6BaO	918	18.88	18.74	
V_2O_5	11.02	11.14	$3V_2O_5$	729.6	11.26	11.36	11.50
WO_3	56.08	56.05	$12WO_3$	2784	57.28	57.27	
H_2O	14.41	14.42	$34H_2O$	612	12.59	12.60	
	100.00	100.17	$6BaO,3V_2O_5,12WO_3,34H_2O$	5043.6	100.01	99.97	

Bei der Zersetzung von $BaWO_4$ und BaV_2O_6 mit der zur Fällung des Ba ungenügenden Menge H_2SO_4 erhielt Rosenheim (a. a. O. S. 224) neben β) auch ein Hydrat mit $49H_2O$ (berechnet BaO 18.65%, H_2O 13.61%. Gef. BaO 18.39%, H_2O 13.79%).

wolframate und kann als $3[Na_2O,4WO_3]$, $[Na_2O,3V_2O_5]$ betrachtet werden. FRIEDHEIM (*Ber.* **23**, (1890) 1505). ROTHENBACH (*Ber.* **23**, (1890) 3050).

	Berechnet für $4Na_2O,3V_2O_5,12WO_3,38H_2O$	ROTHENBACH. (Mittel)
Na_2O	5.82	6.11
V_2O_5	12.86	12.54
WO_3	65.28	65.35
H_2O	16.04	16.02
	100.00	100.02

γ) $5Na_2O,3V_2O_5,6WO_3,38H_2O$. — 135 g Natriumparawolframat und 83 g $NaVO_3$ wurden in h. W. gelöst, die rotgelbe Lsg. auf dem Wasserbade eingedampft und über H_2SO_4 fraktioniert kristallisiert. — Rhomboedrische Kristalle von der Farbe des $K_2Cr_2O_7$, schichtenförmig angeordnet oder (beim Umkristallisieren) gut ausgebildete, bis 1 cm lange Individuen. — Gibt beim Glühen alles W. ab und schmilzt zu einem braungelben, in W. nicht mehr vollständig l. Glase. Es hält bei 120° noch 4 Mol. W. fester gebunden, löst sich bei 13.8° in der 1.25-fachen Menge W. — Ist als Diwolframsesquivanadat $3(Na_2O,2WO_5),(2Na_2O,3V_2O_5)$ aufzufassen. — Die Lsg. wird durch KCl nicht, durch $BaCl_2$ und $AgNO_3$ sofort, durch $CaCl_2$ allmählich gefällt (vgl. S. 185 bei g). FRIEDHEIM u. LÖWY (*Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 13).

			FRIEDHEIM u. LÖWY. (Mittel).
$5Na_2O$	310	10.56	10.52
$3V_2O_5$	547.2	18.65	18.66
$6WO_3$	1392	47.45	47.47
$38H_2O$	684	23.34	23.38
$5Na_2O,3V_2O_5,6WO_3,38H_2O$	2933.2	100.00	100.03

δ) $7Na_2O,V_2O_5,12WO_3,29H_2O$. — Entsteht aus der Mutterlauge des Vorigen. — Perlmutterglänzende, weiße Kristallschuppen; in W. mit schwach gelber Farbe ll. Geht beim Umkristallisieren in ein V-ärmeres Salz (s. unten ε) über. FRIEDHEIM u. LÖWY (*Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 15).

			FRIEDHEIM u. LÖWY.	
$7Na_2O$	434	11.06	11.27	11.48
V_2O_5	182.4	4.65	4.69	4.83
$12WO_3$	2784	70.91	70.66	70.54
$29H_2O$	522	13.38	13.49	13.24
$7Na_2O,V_2O_5,12WO_3,29H_2O$	3922.4	100.00	100.11	100.09

ε) $8Na_2O,V_2O_5,14WO_3$, *mit 60 oder 66H₂O*. — Entsteht durch einmaliges Umkristallisieren von δ, dem es im Aeußeren gleicht. FRIEDHEIM u. LÖWY.

			FRIEDHEIM u. LÖWY.				FRIEDHEIM u. LÖWY.
$8Na_2O$	496	9.91	9.99	$8Na_2O$	496	9.67	9.42
V_2O_5	182.4	3.64	3.55, 3.45	V_2O_5	182.4	3.56	3.54
$14WO_3$	3248	64.88	65.07	$14WO_3$	3248	63.57	63.94
$60H_2O$	1080	21.57	21.51	$66H_2O$	1188	23.20	23.10
$8Na_2O,V_2O_5,14WO_3,60H_2O$	5006.4	100.00	100.12	Dass. m. 66 Mol. H_2O	5114.4	100.00	100.00

d) *Natriumkaliumvanadinwolframate.* — Durch Versetzen der Lsg. von $5Na_2O,3V_2O_5,6WO_3,38H_2O$ mit KCl und Einengen der Mischung über konz. H_2SO_4 erhält man die folgenden Mischungen:

α) $5(5Na_2O,3V_2O_5,6WO_3,24H_2O).(5K_2O,3V_2O_5,6WO_3,24H_2O)$. — Prachtvoll kristallisierendes Salz von der Farbe des $K_2Cr_2O_7$. FRIEDHEIM u. LÖWY (*Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 21).

			FRIEDHEIM u. LÖWY.	
$25Na_2O$	1750	10.67		9.81
$5K_2O$	470	2.84		3.15
$18V_2O_5$	3283.2	19.96	20.33	20.40
$36WO_3$	8352	50.77	51.06	50.86
$144H_2O$	2592	15.75		15.71
$5(5Na_2O,3V_2O_5,6WO_3,24H_2O),(5K_2O,3V_2O_5,6WO_3,24H$ [illegible]		99.99		99.93

i) *Aluminiumnatriumvanadinwolframat.* $4(Al_2O_3,9V_2O_5),3(9Na_2O,Al_2O_3,48WO_3),504H_2O$? — Dunkelgranatrote Würfel. ROTHENBACH (*Ber.* **23**, (1890) 3055).

	Berechnet:	ROTHENBACH. (Mittel).
Na_2O	3.24	3.12
Al_2O_3	1.78	1.68
V_2O_5	12.74	12.53
WO_3	64.68	65.24
H_2O	17.56	17.63
$4(Al_2O_3,9V_2O_5),3(9Na_2O,Al_2O_3,48WO_3),504H_2O$	100.00	100.20

Ueber die Konstitution der Vanadinwolframate s. auch FRIEDHEIM (*Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 287).

D. *Vanadylvanadinwolframate.* a) $6(NH_4)_2O,3VO_2.2V_2O_5,12WO_3,12H_2O$ (?). (*Ammoniumvanadylvanadiumwolframat.*) — Ammoniumparawolframat ($(NH_4)_2O : WO_3 = 5 : 12$) wurde mit einem Ueberschuß von käuflichem V_2O_5, das wahrscheinlich V_2O_4 enthielt, gekocht. Die tief orangegelbe Lsg. schied beim Abkühlen prachtvoll orangefarbene Kristalle aus, die von gleichzeitig auftretenden dunkler rot gefärbten Oktaedern mechanisch getrennt wurden. — Die Lsg. des Salzes gibt mit $AgNO_3$ einen prachtvoll scharlachroten, mit Strychninsalzen einen gelben Nd. GIBBS (*Am. Chem. J.* **5**, (1883—1884) 406).

			GIBBS.
$6(NH_4)_2O$	312	7.94	8.07
$3VO_2$	249		
$2V_2O_5$	366	86.55	86.41 (Diff.)
$12WO_3$	2784		
$12H_2O$	216	5.51	5.52
$6(NH_4)_2O,3VO_2,2V_2O_5,12WO_3,12H_2O$	3927	100.00	100.00

b) *Kaliumvanadylvanadiumwolframat.* — Ein solches wurde durch Auflösen von VO_2-haltigem V_2O_5 in saurem Kaliumwolframat in grünlich-orangefarbenen Kristallen erhalten. GIBBS.

c) $6Na_2O,3VO_2,2V_2O_5,12WO_3,43H_2O$ (?). *Natriumvanadylvanadiumwolframat.* — Darstellung analog derjenigen der Ammoniumverb. — Orangerote, anscheinend trikline Kristalle. In W. sehr ll. und daraus zweimal umkristallisiert. — Die tief orangerote, grünlich schimmernde Lsg. wird durch Bromwasser zu Natriumvanadiumwolframat oxydiert. Schwermetallsalze geben mit der Lsg. des Salzes flockige Ndd., $AgNO_3$ eine dunkelrote, kristallinische Fllg. GIBBS.

			GIBBS.	
$6Na_2O$	372	8.18	8.05	
$3VO_2$	249			
$2V_2O_5$	366	74.79	74.96	
$12WO_3$	2784			
$43H_2O$	774	17.03	16.99	17.07
$6Na_2O,3VO_2,2V_2O_5,12WO_3,43H_2O$	4545	100.00	100.00	

Wahrscheinlich waren die Körper a), b) und c) nichts anderes als Parawolframtrivanadate (vgl. S. 179). Sie zeigen dasselbe Verhältnis von Basis: $WO_3 = 1:2$, wie jene und sind gelb gefärbt, was bei einem Gehalt von VO_2 ausgeschlossen erscheint.

E. *Ammoniumphosphorvanadiwolframate.* a) $(NH_4)_2O,P_2O_5,V_2O_3,WO_3,xH_2O$. — Soll nach EDGAR F. SMITH u. F. F. EXNER (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 573; *C.-B.* **1902**, II, 425) bei der Verarbeitung von Wolframit auf Ammoniumparawolframat in glänzend schwarzen, langen Oktaedern entstehen. Gefunden: $(NH_4)_2O$ 5.40, H_2O 11.85, WO_3 75.94, P_2O_5 0.99, V_2O_3 4.03, Fe_2O_3 1.19, MnO 0.04 %. (Es ist aber nach der Darst. sehr unwahrscheinlich, daß die Kristalle dreiwertiges V enthalten.)

b) $15(NH_4)_2O,2P_2O_5,6V_2O_3,44WO_3,106H_2O$ [?] (*Phosphorvanadicowolframsaures Ammonium*). — 1 g Ammoniumphosphat, 15 g Ammoniumwolframat, 1.1 g V_2O_3, 25 ccm NH_3 und 700 ccm W. werden sechs Stdn. lang gekocht, die Lsg. auf D. 1.030 eingedampft und stehen gelassen. — Schwarze Oktaeder oder Würfel, l. in W., unl. in A. Ae, Bzl.; verd. HNO_3 und HCl bewirken beim Kochen geringe Farbänderung, konz. HCl fällt beim Kochen gelben Nd. ohne Entw. von Chlor. A. ROGERS (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, (1903) 298; *C.-B.* **1903**, I. 953).

	Berechnet.	ROGERS.
$(NH_4)_2O$	5.53	5.32 bis 5.44
P_2O_5	2.02	1.84 „ 2.03
V_2O_3	6.39	6.06 „ 6.34
WO_3	72.50	72.23 „ 72.55
H_2O	13.56	13.43 „ 13.69
$15(NH_4)_2O,2P_2O_5,6V_2O_3,44WO_3,106H_2O$	100.00	

c) $14(NH_4)_2O,2P_2O_3,7V_2O_3,31WO_3,78H_2O$ [?] (*Phosphoricovanadicowolframsaures Ammonium*). — 1.5 g Ammoniumphosphit, 1 g V_2O_3, 20 g Ammoniumwolframat, 25 ccm NH_3 und 700 ccm W. werden fünf Stdn. lang gekocht und dann auf 1/5 des ursprüngl. Volumens eingedampft. — Schwarze Oktaeder. A. ROGERS (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, (1903) 298; *C.-B.* **1903**, I, 953).

	Berechnet:	ROGERS.
$(NH_4)_2O$	6.85	6.75 bis 6.86
P_2O_3	2.07	1.94 „ 2.03
V_2O_3	9.89	9.38 „ 10.21
WO_3	67.98	66.77 „ 68.11
H_2O	13.21	12.45 „ 13.74
$14(NH_4)_2O,2P_2O_3,7V_2O_3,31WO_3,78H_2O$	100.00	

F. *Phosphorvanadiumwolframate.* a) *Ammoniumphosphorvanadiumwolframate.* — α) $13(NH_4)_2O,2P_2O_5,8V_2O_5,34WO_3,86H_2O$ (?) — 1 g Ammoniumphosphat, 15 g Ammoniumwolframat, 3 g NH_4VO_3, 20 ccm NH_3 und 700 ccm W. werden sechs Stdn. lang gekocht. Das Filtrat wird auf D. 1.115 eingedampft und stehen gelassen. — Dunkelrote Oktaeder und Würfel, sll. in k. und h. W., unl. in A., Ae., CS_2, Bzl., Nitrobzl. Wird von verd. HNO_3 und HCl nicht angegriffen, konz. HCl gibt beim Kochen einen gelben Nd. unter Entw. von Cl, konz. HNO_3 gibt einen gelben, in W. l. Nd., KOH oder Soda einen gelben Nd. $Hg(NO_3)_2$ fällt einen gelben, beim Trocknen roten Nd., unl. in h. W., l. in HNO_3-haltigem W. Durch vorsichtige Zers. der Lsg. des analog dargestellten Ag-Salzes mittels HCl wird die freie S. in dunkelroten, oktaedrischen Kristallen erhalten. Die wss. Lsg. des NH_4-Salzes gibt mit Lsgg. der Schwermetallsalze, z. T. nur in ammoniakalischer Lsg., verschieden gefärbte Ndd. A. ROGERS (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, (1903) 298; *C.-B.* **1903**, I. 953).

	Berechnet:	ROGERS.
$(NH_4)_2O$	5.71	5.57 bis 5.89
P_2O_5	2.39	2.25 „ 2.60
V_2O_5	12.28	11.68 „ 12.50
WO_3	66.55	66.32 „ 66.44
H_2O	13.07	12.78 „ 13.77
$13(NH_4)_2O,2P_2O_5,8V_2O_5,34WO_3,86H_2O$	100.00	

β) $10(NH_4)_2O,3P_2O_5,V_2O_5,60WO_3,60H_2O$. — Wenn das weiße unl. Phosphorwolframat (mit $P_2O_5 : WO_3 = 1 : 24$ oder $1 : 22$) in NH_3-Wasser gelöst und mit NH_4VO_3-Lsg. versetzt wird, bildet sich kein Nd.; setzt man aber zur kochenden Fl. einen kleinen Ueberschuß von HCl, so erhält man augenblicklich einen zitronengelben, kristallinischen Nd., der mit einer kalten, verd. Lsg. von NH_4NO_3 ausgewaschen wird. Der getrocknete Nd. gleicht im Aussehen dem WO_3. — Unl. in k., schwer l. in h. W. Auf Zusatz von viel Ammoniumphosphat löst es sich mit gelber Farbe; ll. in NH_3 und in $(NH_4)_2CO_3$ (unter Entw. von CO_2). GIBBS (*Am. Chem. J.* **5**, (1883—1884) 395).

				GIBBS.	
$10(NH_4)_2O$	520	3.23		3.31	
$3P_2O_5$	426	2.64		2.71 2.77	
V_2O_5	183	1.15	90.08	1.16	90.00
$60WO_3$	13920	86.29		86.10	
$60H_2O$	1080	6.69		6.69	
$10(NH_4)_2O,3P_2O_5,V_2O_5,60WO_3,60H_2O$	16129	100.00			

γ) $5(NH_4)_2O,P_2O_5,3V_2O_5,16WO_3,37H_2O$. — Eine kochende Lsg. von NH_4VO_3 löst das unl. weiße Ammoniumphosphorwolframat leicht zu einer tief orangeroten Fl., die nach mehrtägigem Stehen orange oder granatrote Kristalle ausscheidet. — Anscheinend Oktaeder; verlieren an der Luft ihren Glanz. Ll. in W. und daraus unverändert umkristallisierbar. GIBBS (*Am. Chem. J.* **5**, (1883—1884) 396).

				GIBBS.	
$5(NH_4)_2O$	260	4.88		4.80	
P_2O_5	142	2.67		2.64	
$3V_2O_5$	548	10.28	82.62	10.08	82.41
$16WO_3$	3712	69.67		69.69	
$37H_2O$	666	12.50		12.79	
$5(NH_4)_2O,P_2O_5,3V_2O_5,16WO_3,37H_2O$	5328	100.00		100.00	

b) *Kaliumphosphorvanadiumwolframate.* α) $8K_2O,3P_2O_5,4V_2O_5,18WO_3,32H_2O$. — Man löst das Natriumphosphorwolframat $2Na_2O,P_2O_5,24WO_3,4H_2O$, 23aq. in einer kochenden Lsg. von NH_4VO_3 und versetzt die tieforangerote Fl. mit einem großen Ueberschuß von KBr. — Orangeroter, kristallinischer Nd. In h. W. unter Zersetzung l. (s. unten). GIBBS (*Am. Chem. J.* 5, (1883—1884) 400).

				GIBBS.	
$8K_2O$	752	11.29		11.14	
$3P_2O_5$	426	6.39	80.06	6.48	80.03
$4V_2O_5$	732	10.99		10.91	
$18WO_3$	4176	62.68		62.64	
$32H_2O$	576	8.65		8.83	
$8K_2O,3P_2O_5,4V_2O_5,18WO_3,32H_2O$	6662	100.00			

β) $3K_2O,P_2O_5,V_2O_5,7WO_3,11H_2O$. — Die Lsg. des vorigen Salzes in heißem W. scheidet nach einiger Zeit orangebraune, körnige Kristalle aus. GIBBS.

				GIBBS.	
$3K_2O$	282	11.61		11.26	
P_2O_5	142	5.84	80.23	6.06	80.76
V_2O_5	183	7.53		7 93	
$7WO_3$	1624	66.86		66.77	
$11H_2O$	198	8.16		7.98	
$3K_2O,P_2O_5,V_2O_5,7WO_3,11H_2O$	2429	100.00		100.00	

c) *Baryumphosphorvanadiumwolframat.* $18BaO,3P_2O_5,2V_2O_5,60WO_3,144H_2O$. — Man kocht Baryumphosphorwolframat ($BaO:P_2O_5:WO_3 = 6:1:20$) mit $VO(OH)_3$; die orangerote Lsg. scheidet beim Erkalten morgenrote Oktaeder aus. — In h. W. unter Zersetzung l. — Die Mutterlauge der morgenroten Kristalle liefert beim Verdunsten dunkelrote Kristalle, deren Zusammensetzung sich nicht durch eine Formel wiedergeben läßt. GIBBS (*Am. Chem. J.* 5, (1883–1884) 398).

				GIBBS (Mittel).	
$18BaO$	2754	13.73		13.68	
$3P_2O_5$	426	2.14	73.35	2.22	73.35
$2V_2O_5$	366	1.82		1.90	
$60WO_3$	13920	69.39		69.23	
$144H_2O$	2592	12.92		12.97	
$18BaO,3P_2O_5,2V_2O_5,60WO_3,144H_2O$	20058	100.00		100.00	

G. *Ammoniumphosphorvanadivanadiumwolframat.* $14(NH_4)_2O,2P_2O_5,3V_2O_3,7V_2O_5,27WO_3,66H_2O$. — Man kocht 1 g Ammoniumphosphat, 1 g NH_4VO_3, 1 g V_2O_3, 16 g Ammoniumwolframat, 30 ccm NH_3 und 700 ccm W. fünf Stdn. lang und konzentriert die Fl. auf die Hälfte ihres Volumens. — Grünschwarze Oktaeder, wl. in k. W., ll. in h. W. — Durch verd. HCl oder HNO_3 wird die Lsg. rot, mit konz. HCl entwickelt sie Cl, mit konz. HNO_3 NO_2. $HgNO_3$ fällt gelb, $BaCl_2$ grünlich grau. A. ROGERS (*J. Am. Chem. Soc.* 25, (1903) 298; *C.-Bl.* **1903**, I. 954).

	Berechnet:	ROGERS.
$(NH_4)_2O$	7.14	7.23 bis 7.34
P_2O_5	2.78	2.57 „ 2.74
V_2O_5	12.50	12.62 „ 12.68
V_2O_3	4.41	4.17 „ 4.36
WO_3	61.48	61.15 „ 61.40
H_2O	11.69	11.55 „ 11.80
$14(NH_4)_2O,2P_2O_5,3V_2O_3,7V_2O_5,27WO_3,66H_2O$	100.00	

H. *Baryumphosphorvanadylvanadiumwolframat.* $18BaO,3P_2O_5,VO_2,V_2O_5,60WO_3,150H_2O$. — Man erhitzt NH_4VO_3 bis zur Vertreibung des NH_3 und setzt den Rkstd. allmählich zu einer sd. Lsg. von $6BaO,P_2O_5,20WO_3$. Aus der grünen Fl. kristallisieren beim Verdunsten tiefgrüne Oktaeder nebst einem weißen Pulver, das durch Schlämmen oder Waschen mit k. W. entfernt wird. — In k. W. wl., in h. W. ll.; wird in der Kälte von J und $KMnO_4$ nicht, in der Hitze von Br, $KMnO_4$ und HNO_3 zu einer tieforangeroten Lsg. oxydiert. GIBBS (*Am. Chem. J.* 5, (1883—1884) 409).

			GIBBS.	
$18BaO$	2754	13.72	13.72	
$3P_2O_5$	426	2.12	2.15	
V_2O_5	183	0.92	1.09	0.76
VO_2	83	0.42	0.46	
$60WO_3$	13920	69.37	69.32	
$150H_2O$	2700	13.45	13.40	13.44
$18BaO,3P_2O_5,VO_2,V_2O_5,60WO_3,150H_2O$	20066	100.00	100.14	

J. *Silicovanadinwolframate.* — Bilden sich (in schlechter Ausbeute), wenn man Gemenge von Wolframaten und Vanadaten oder Wolframvanadate mit H_2SiFl_6 behandelt, ferner (in großer Menge), wenn man Silicowolframate auf Vanadate einwirken läßt. FRIEDHEIM u. HENDERSON (*Ber.* **35**, (1902) 3243); HENDERSON (*Dissertation, Bern* **1902**).

a) *Ammoniumsilicovanadiumwolframate.* α) $3(NH_4)_2O,SiO_2,V_2O_5,9WO_3$ *mit 23 oder 24 Mol.* H_2O. [*Hexaammoniummonosiliciumdivanadinnonowolframat*]. — Eine Lsg. von 67 g Ammoniumsilicowolframat ($(NH_4)_2O : SiO_2 : WO_3 = 4 : 1 : 9.6$) in 300 ccm W. wird auf dem sd. Wasserbade mit 6.6 g festem NH_4VO_3 versetzt und die so erhaltene gelbrote Lsg. auf ungefähr die Hälfte konzentriert. Sie gibt nach zwölfstündigem Stehen große, oktaedrische, dunkelbraunrote Kristalle (vgl. I), die durch gestörtes Umkristallisieren in ein feines Kristallpulver verwandelt werden, während etwas Ammoniumparawolframat zurückbleibt. — D_{20} 3.396. Verliert bei 50° 9.43 % H_2O, bei 80° H_2O und NH_3. — In W. ziemlich ll. mit dunkelbraunroter Farbe. Kann aus W. (bis auf den Wassergehalt) unverändert umkristallisiert werden (II). FRIEDHEIM u. HENDERSON.

		FRIEDHEIM u. HENDERSON. I			FRIEDHEIM u. HENDERSON. II
$3(NH_4)_2O$	5.34	5.30	$3(NH_4)_2O$	5.38	5.28
SiO_2	2.05	2.02	SiO_2	2.07	2.02
V_2O_5	6.25	6.33	V_2O_5	6.29	6.99
$9WO_3$	71.59	71.86 (Diff.)	$9WO_3$	72.00	72.01
$24H_2O$	14.80	14.38	$23H_2O$	14.29	13.95 (Diff.)
	100.03	99.89		100.03	100.25

β) $3(NH_4)_2O,SiO_2,V_2O_5,10WO_3,21H_2O$. [*Hexaammoniummonosiliciumdivanadindekawolframat*]. — Wird die in oben angegebener Weise durch Umsetzung von Ammoniumsilicowolframat und Ammoniumvanadat erhaltene Lsg. auf dem Wasserbade vollständig zur Trockne verdampft und der Rkstd. sodann mit möglichst wenig W. behandelt, so bleibt die Gesamtmenge des Parawolframates ungelöst zurück und aus der konz. Lsg. scheiden sich beim Verdunsten dunkelbraunrote Kristalle von β) aus. — D_{20} 3.428. In W. ziemlich leicht, mit bräunlichroter Farbe l. und daraus unverändert umkristallisierbar. 1 ccm der gesättigten Lsg. enthält bei 17.5° 0.6652 g wasserhaltigen Salzes; D. dieser Lsg. = 1.4505. FRIEDHEIM u. HENDERSON.

		FRIEDHEIM u. HENDERSON. I	II	III
$3(NH_4)_2O$	5.03	5.00	5.05	4.85
SiO_2	1.93	2.04	1.91	1.91
V_2O_5	5.88	5.97	5.92	5.81
$10WO_3$	74.95	75.00	75.04	74.07
$21H_2O$	12.21	12.48 (Diff.)	12.25 (Diff.)	13.36 (Diff.)
$3(NH_4)_2O,SiO_2,V_2O_5,10WO_3,21H_2O$	100.00	100.49	100.17	100.00

I erster Anschuß, II zweiter Anschuß, III umkristallisiert.

b) *Kaliumsilicovanadinwolframate.* α) $7K_2O,2SiO_2,3V_2O_5,18WO_3,42H_2O$. — 150 g Kaliumsilicowolframat und 30 g KVO_3 werden in h. wss. Lsg. mit einander umgesetzt und die entstehende hellgelbe Lsg. mit Essigsäure bis zur intensiven Rotfärbung versetzt. Beim Verdunsten der roten Lsg. scheidet sich zuerst ein gelbliches Pulver aus, von dem abfiltriert wird, dann bilden sich schön karminrote Kristalle von der Farbe der sauren Vanadate. — Monoklin oder triklin. D_{20} 3.537. In W. mit hellgelblichroter Farbe schwer l. 1 ccm der bei 17.5° gesättigten Lsg. enthält 0.0677 g des wasserhaltigen Salzes. D. der kaltgesättigten Lsg. 1.0503. — Geht beim Umkristallisieren in b, β) über. FRIEDHEIM u. HENDERSON.

		Friedheim u. Henderson.
$7K_2O$	10.51	10.73
$2SiO_2$	1 92	1.94
$3V_2O_5$	8.73	8.51
$18WO_3$	66.79	67.14
$42H_2O$	12.05	12.38
$7K_2O,2SiO_2,3V_2O_5,18WO_3,42H_2O$	100.00	100.70

β) $6K_2O,2SiO_2,3V_2O_5,18WO_3,31H_2O$. — Entsteht beim Umkrist von α). — Kleinere etwas lichter gefärbte Kristalle. Friedheim u. H

		Friedheim u. Henders.
$6K_2O$	9.44	9 41
$2SiO_2$	2.01	2.04
$3V_2O_5$	9.15	8.89
$18WO_3$	70.02	70.78
$31H_2O$	9.38	9.45
$6K_2O,2SiO_2,3V_2O_5,18WO_3,31H_2O$	100.00	100.57

γ) $3K_2O,SiO_2,V_2O_5,10WO_3,22H_2O$. — Aus der bei der Darst verbleibenden Mutterlauge. — Große, braunrote, oktaedrische ! entsprechenden NH_4-Salz sehr ähnlich. D_{20} 3.664. — Verlie bei 100° 9.88, bei 140° 10.36, beim Glühen 11.87 % Wasser.

		Friedheim u. H
$3K_2O$	8.70	8.85
SiO_2	1.85	1.81
V_2O_5	5.62	5.62
$10WO_3$	71.60	72.14
$22H_2O$	12.23	11.87
$3K_2O,SiO_2,V_2O_5,10WO_3,22H_2O$	100.00	100.29

c) *Kaliumammoniumsilicovanadinwolframat.* 3(1/6(NH $V_2O_5,10WO_3,23H_2O$. — 40 g der Verbindung $3(NH_4)_2O$, $21H_2O$ werden in der Kälte in 80 ccm W. gelöst und gesättigten KCl-Lsg. versetzt. Die nach zwölfstündig schiedenen Kristalle werden aus lauwarmem W. umkrist von der Farbe und Form der NH_4-Verb., verwitt D_{20} 3.740. 1 ccm der bei 17.5° gesättigten wss. Lsg. Salzes; D dieser Lsg. 1.3462. — Aus W. unveränd Friedheim u. Henderson.

	Berechnet:	Frie
$0.5(NH_4)_2O$	0.80	
$2.5K_2O$	7 26	
SiO_2	1.85	
V_2O_5	5.64	
$10WO_3$	71.67	
$23H_2O$	12.78	
$3(1/6(NH_4)_2O,5/6K_2O),SiO_2,V_2O_5,10WO_3,23H_2O$	100.00	

d) *Natriumsilicovanadinwolframat.* $3Na_2O,SiO$ Aus 80 g Ammoniumsilicowolframat und 400 c $= 0.068$ g $NaVO_3$) analog dem NH_4-Salz a, β) d umkristallisiert. — Große dunkelbraune, oktaedri In W. ziemlich leicht, mit dunkelbraunroter Farb bei 100° 11.96, bei 140° 12.45, beim Glühen 15 Henderson.

	Berechnet:	F
$3Na_2O$	5.69	
SiO_2	1.83	
V_2O_5	5.57	
$10WO_3$	70 94	
$29H_2O$	15.97	
$3Na_2O,SiO_2,V_2O_5,10WO_3,29H_2O$	100.00	

e) *Baryumsilicovanadinwolframate.* α) $7BaO,2SiO_2,3V_2O_5,18WO_3,83H_2O$. — Entsteht aus der entsprechenden K-Verb. durch Umsetzen mit $BaCl_2$ und Umkristallisieren des fein kristallinischen Nd. — Kleine, rotbraune Oktaeder. D_{20} 3.000. In W. ziemlich schwer l. Verliert bei 60° 16.61, bei 100° 18.45, bei 140° 18.90, beim Glühen 20.16 % H_2O.

	Berechnet:	FRIEDHEIM u. HENDERSON.
7BaO	14.41	13.91
$2SiO_2$	1.62	1.62
$3V_2O_5$	7.39	7.05
$18WO_3$	56 60	57.17
$83H_2O$	19.98	20.16
$7BaO,2SiO_2,3V_2O_5,18WO_3,83H_2O$	100.00	99.91

β) $6BaO,2SiO_2,3V_2O_5,18WO_3,50H_2O$. — Durch Umsetzung der analogen K-Verb. mit $BaCl_2$ und Umkristallisieren erhalten. — Oktaedrische Kristalle, etwas tiefer wie die vorigen gefärbt. FRIEDHEIM u. HENDERSON.

	Berechnet:	FRIEDHEIM u. HENDERSON.
6BaO	13.85	13.43
$2SiO_2$	1.80	1.78
$3V_2O_5$	8.20	8.25
$18WO_3$	62.74	62.21
$50H_2O$	13.41	13.38
$6BaO,2SiO_2,3V_2O_5,18WO_3,50H_2O$	100.00	99.05

γ) $3BaO,SiO_2,V_2O_5,10WO_3,28H_2O$. — 40 g der entsprechenden NH_4-Verb. werden in 80 ccm W. gelöst und mit 24 ccm einer konz. $BaCl_2$-Lsg. versetzt. Die nach zwölfstündigem Stehen ausgeschiedenen Kristalle werden durch Umkristallisieren bei gewöhnlicher Temp. gereinigt. — Im äußeren Habitus dem entspr. NH_4-Salz ähnlich, aber tiefer rot gefärbt. D_{20} 3.660. 1 ccm der bei 17.5° gesättigten wss. Lsg. enthält 0.0384 g wasserhaltiges Salz; D dieser Lsg. 1.0306. — Verliert bei 60° 8.28, bei 100° 11.39, bei 140° 12.78, beim Glühen 14.39 % H_2O. FRIEDHEIM u. HENDERSON.

	Berechnet:	FRIEDHEIM u. HENDERSON.
3BaO	13.02	12.98
SiO_2	1.70	1.70
V_2O_5	5.17	5.22
$10WO_3$	65.82	65.52
$28H_2O$	14.29	14.39
$3BaO,SiO_2,V_2O_5,10WO_3,28H_2O$	100.00	99.81

f) *Ammoniumkaliumbaryumsilicovanadinwolframat* $(NH_4)_2O,K_2O,BaO,SiO_2,V_2O_5,10WO_3,25H_2O$. — Entsteht beim Verdunsten der gemischten Lsgg. der einzelnen Salze. — Prachtvoll rote Kristalle, Kombinationen des Oktaeders mit den anderen holoedrischen regulären Formen. — In W. ziemlich schwer l. FRIEDHEIM u. HENDERSON.

	Berechnet:	FRIEDHEIM u. HENDERSON.
$(NH_4)_2O$	1.57	1.40
K_2O	2.84	2.90
BaO	4.62	5.26
SiO_2	1.81	1.82
V_2O_5	5.51	5.94
$10WO_3$	70.07	69.60
$25H_2O$	13.59	13.31
$(NH_4)_2O,K_2O,BaO,SiO_2,V_2O_5,10WO_3,25H_2O$	100.01	100.23

Vanadin und Molybdän.

Vanadylsulfat bildet mit Ammoniummolybdat ein dunkelpurpurrotes klares Gemisch, welches an der Luft ohne Fällung blau, dann gelb wird. — Molybdänoxydsalze geben mit NH_4VO_3 eine gelbe Flüssigkeit. BERZELIUS.

A. *Vanadiummolybdate. Allgemeines.* — GIBBS erhielt (1883) dur tragen von MoO_3 in eine sd. wss. Lsg. von NH_4VO_3 die Verb. $2(NH_4)_2$ $6MoO_3,5H_2O$ (vgl. b, ξ) und bei längerer Einw. des MoO_3 den $8(NH_4)_2O,V_2O_5,18MoO_3,15H_2O$ (vgl. b, π). Nach MILCH (1890) bildet dieser Arbeitsweise $3(NH_4)_2O,2V_2O_5,4MoO_3,7H_2O$, (I) (vgl. b, ζ) nac HEIM und LIEBERT (1891) $5(NH_4)_2O,2V_2O_5,12MoO_3,10H_2O$ (II) (vgl. Letztere erkannten, daß die Natur der entstehenden Verbb. vo nutzten Versuchsbedingungen abhängt. Beim Absättigen des Va dem sd. Wasserbade entsteht I) neben saurem Vanadat, bei an Kochen dagegen II). In analoger Weise entsteht aus KVO_3 und trioxyd $5K_2O,2V_2O_5,12MoO_3,12H_2O$ (vgl. c, ζ). Die Verbb. $5R_2O,2$ können als $R_2O,2V_2O_5 + 4(R_2O,3MoO_3)$, diejenigen $3R_2O,2V_2O$ $R_2O,2V_2O_5 + 2(R_2O,2MoO_3)$ aufgefaßt werden. Sie sind „K produkte von sauren Salzen verschiedenartiger Metallsäure notwendigerweise „Salze von (nicht isolierbaren s. u.) kompl molybdänsäuren". Der Körper I) kann durch MoO_3 in II), durch NH_3 in I) verwandelt werden, was für die Richtigkeit spricht. — GIBBS hat auch gezeigt, daß aus Ammoniumpa V_2O_5 ein Vanadinmolybdat gebildet wird. Er erhielt durch hierbei entstehenden roten Lsg. $5BaO,2V_2O_5,16MoO_3,29H_2O$ (MILCH aus derselben $10(NH_4)_2O,3V_2O_5,24MoO_3,10H_2O$ (vgl. FRIEDHEIM u. LIEBERT suchten auch diese Verhältnisse erhielten aus $5R_2O,12MoO_3(R = K$ oder $NH_4)$ die Verbb. $6H_2O$ (vgl. c, δ) und $(2NH_4)_2O,V_2O_5,6MoO_3,6H_2O$ (vgl. b, ξ, auch $3(NH_4)_2O,2V_2O_5,4MoO_3,7H_2O$ (s. oben), welche Ver DITTE (1886) auf gleichem Wege erhalten worden wa K_2MoO_4 und V_2O_5 wurde von ihnen $5K_2O,2V_2O_5,12Mo$ $3K_2O,2V_2O_5,4MoO_3,8H_2O$ (vgl. c, α) neben $K_2O,2V_2O_5,4H$

v. EULER-CHELPIN hat (1895) sodann die Einw. v Vanadate genau untersucht. Folgende Tabellen ge haltenen Resultate wieder:

Sog. Alkalivanadinmolybdate: a) Aus Paramolybdaten und

Reagierende Körper	Reaktionsprodu: Vanadate	$3R_2O, V_2O_5,6MoO_3$	$2R_2O, V_2O_5$
$2KVO_3 + 1(3K_2O, 7MoO_3)$		$3K_2O, V_2O_5,6MoO_3, 5H_2O$	
$2NH_4VO_3 + 1[3(NH_4)_2O, 7MoO_3]$			2(1\
$4NH_4VO_3 + 1[3(NH_4)_2O, 7MoO_3]$	saures Vanadat		

$2NaVO_3 + 1$ Mol. $(3Na_2O, 7MoO_3$ umgesetzt mit	NH_4Cl KCl	gibt:	5((

Sog. Alkalivanadinverbindungen.

b) aus den bei Einwirkung von weniger als 1 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. normales Vanadat entstehenden, sonach sauren Lösungen.

Reagierende Körper		Reaktionsprodukte: Vanadate	R_2O,V_2O_5,MoO_3	$4R_2O,3V_2O_5,5MoO_3$	$3R_2O,2V_2O_5,4MoO_3$	$5R_2O,4V_2O_5,6MoO_3$	Verhalten bei: Umsetzung mit KCl	Umkristallisieren
NH_4VO_3 + 1/4 Mol. MoO_3						$5(NH_4)_2O,4V_2O_5,6MoO_3,14aq$	$3K_2O,2V_2O_5,4MoO_3,7aq$ (für beide)	$3(NH_4)_2O,2V_2O_5,4MoO_3,7aq$ (für beide)
NH_4VO_3 + 1/2 Mol. MoO_3		saures Vanadat				$5(NH_4)_2O,4V_2O_5,4MoO_3,12aq$		
Umsetzung der nicht zur Kristallisation gebrachten Lösung NH_4VO_3 + 1/2 Mol. MoO_3 mit	$BaCl_2$ im Ueberschuß	$3BaO,5V_2O_5,19aq$	BaO,V_2O_5,MoO_3			$5BaO,4V_2O_5,6MoO_3,2aq$		
	$BaCl_2$ nicht im Ueberschuß	$(NH_4)_2O,2V_2O_5,4aq$		$3(NH_4)_2O,BaO,3V_2O_5,5MoO_3$				
	KCl	$V_2O_5,(NH_4)_2O,2V_2O_5,8aq$		$3K_2O,(NH_4)_2O,3V_2O_5,5MoO_3,9aq$	$2K_2O,(NH_4)_2O,2V_2O_5,4MoO_3,5aq$	→	→	$3K_2O,2V_2O_5,4MoO_3,7aq$
NH_4VO_3 + 3/4 Mol. MoO_3		$(NH_4)_2O,2V_2O_5,4aq$			$3(NH_4)_2O,2V_2O_5,4MoO_3,xaq$		$3K_2O,2V_2O_5,4MoO_3,7aq$	$3(NH_4)_2O,2V_2O_5,4MoO_3,7aq$
KVO_3 + 1/2 Mol. MoO_3		$(NH_4)_2O,2V_2O_5,4aq$			$3K_2O,2V_2O_5,4MoO_3,9aq$			

Sog. Alkalivanadiumverbindungen

entstehen aus der bei Einwirkung von 1 oder mehr Mol. MoO_3 auf normale Vanadate gebildeten Lösungen, die stark saure Vanadate und stark saure Molybdate enthalten.

Reagierende Körper		Reaktionsprodukte: Vanadate	$2R_2O,2V_2O_5,5MoO_3$	$5R_2O,2V_2O_5,12MoO_3$	$R_2O,V_2O_5,3MoO_3$	$2R_2O,V_2O_5,6MoO_3$	$7R_2O,8V_2O_5,18MoO_3$	$2R_2O,V_2O_5,8MoO_3$
1 Mol. KVO_3 + $1^1/_2$ Mol. MoO_3			$2K_2O,2V_2O_5,5MoO_3,10aq$	$5K_2O,2V_2O_5,12MoO_3,12aq$				
1 Mol. NH_4VO_3 + $1^1/_2$ Mol. MoO_3			$2(NH_4)_2O,2V_2O_5,5MoO_3$	$5(NH_4)_2O,2V_2O_5,12MoO_3$				
1 Mol. KVO_3 + $1MoO_3$				$5K_2O,2V_2O_5,12MoO_3,12aq$	$K_2O,V_2O_5,3MoO_3,15H_2O$			
$1NaVO_3$ + $1MoO_3$		$2Na_2O,3V_2O_5,16aq$				$2Na_2O,V_2O_5,6MoO_3,16aq$		
$1NH_4VO_3$ + $1MoO_3$		$(NH_4)_2O,2V_2O_5,4H_2O$			$(NH_4)_2O,V_2O_5,3MoO_3,17aq$			
Die aus NH_4VO_3 + MoO_3 gebildete Lösung wird umgesetzt mit	KCl					$2K_2O,V_2O_5,6MoO_3,6aq$		
	NaCl				$^1/_2Na_2O$, $^1/_2(NH_4)_2O$ } $V_2O_5,3MoO_3,6aq$			
	$BaCl_2$						$7BaO,3V_2O_5,18MoO_3,36aq$	$(NH_4)_2O,BaO,V_2O_5,8MoO_3,6aq$

Die Alkalivanadiummolybdate sind gelb, schwer- oder unl. in W., die Alkalivanadinmolybdate schwach gefärbt oder weiß und ungemein ll. in W., gehen durch Zusatz von Säure sofort in die gelben Verbb. über und lösen sich in W. zwar in der Kälte mit schwach gelber Farbe auf, die aber beim Kochen intensiv rot wird. (Weiteres s. im Anhang.) —

Weitere Ammoniumvanadinmolybdate sind von FRIEDHEIM u. CASTENDYCK (1900) gelegentlich der Darst. der Silicovanadinmolybdate (vgl. S. 213) als Nebenprodd. erhalten worden (vgl. b, α) bis γ), ε) und ι). Auch von TOGGENBURG (1902) wurde ein solches dargestellt (vgl. b, η). — Ob „Vanadinmolybdänsäuren" existieren, erscheint sehr fraglich (vgl. a), da sämtliche Versuche, dieselben zu erhalten, fehl schlugen. — In der vorhergehenden Uebersicht wurden nur die wichtigsten Verbindungsformen der Vanadinmolybdate hervorgehoben, während in der folgenden Zusammenstellung sämtliche bislang beschriebene Körper aufgeführt werden. — In jeder Gruppe: Ammonium-, Kalium- usw. Verbb. sind die einzelnen Glieder nach steigendem Verhältnis $V_2O_5 : MoO_3$ und bei gleichem saurem Gesamtkomplex nach steigendem Gehalt an Basis geordnet, um die Uebersicht zu erleichtern!

a) $V_2O_5,8MoO_3,5H_2O$. *Vanadinmolybdänsäure.* — Kocht man ein Ammoniumvanadylmolybdat mit Königswasser, das einen Ueberschuß von HNO_3 enthält, so bildet sich zunächst ein amorpher rötlicher Nd., welcher sich, mit einer großen Menge HNO_3 gekocht, nach und nach in feine durchsichtige orangerote Nadeln von $V_2O_5,8MoO_3,5H_2O$ verwandelt. — In kochender HNO_3 nur wenig l., noch weniger in Wasser. DITTE (*Compt. rend.* **102**, (1886) 757; *J. B.* **1886**, 459).

b) *Ammoniumvanadinmolybdate.* α) $4(NH_4)_2O,12V_2O_5,5MoO_3,24H_2O$. — Entsteht neben β, γ, ε und κ) bei der fraktionierten Kristallisation einer Lsg. von 800 g Ammoniumsilikomolybdat und 180 g NH_4VO_3. — Braunrote verfilzte Nadeln, in W. so gut wie unl. FRIEDHEIM u. CASTENDYCK (*Ber.* **33**, (1900) II, 1615).

			FRIEDHEIM u. CASTENDYCK.
$4(NH_4)_2O$	208.56	5.88	5.82
$12V_2O_5$	2188.8	61.68	61.80
$5MoO_3$	720.0	20.28	20.42
$24H_2O$	432.36	12.16	
$4(NH_4)_2O,12V_2O_5,5MoO_3,24H_2O$	3549.72	100.00	

β) $(NH_4)_2O,2V_2O_5,2MoO_3,8H_2O$. — Entsteht neben b, α). — Rotbraune, verfilzte Nadeln, in W. fast unl. FRIEDHEIM u. CASTENDYCK.

			FRIEDHEIM u. KASTENDYCK.
$(NH_4)_2O$	52.14	6.12	6.18
$2V_2O_5$	364.8	42.97	43.10
$2MoO_3$	288.0	33.96	33.67
$8H_2O$	144.12	16.95	
$(NH_4)_2O,2V_2O_5,2MoO_3,8H_2O$	849.06	100.00	

γ) $2(NH_4)_2O,3VO_5,4MoO_3,11H_2O$. — Bildung wie bei α) und β). — Hellbraune, mikrokristallinische Krusten; in W. fast unl. FRIEDHEIM u. CASTENDYCK.

			FRIEDHEIM u. CASTENDYCK.
$2(NH_4)_2O$	104.28	7.29	7.34
$3V_2O_5$	547.2	38.39	38.51
$4MoO_3$	576.0	40.42	40.81
$11H_2O$	198.17	13.90	
$2(NH_4)_2O,3V_2O_5,4MoO_3,11H_2O$	1425.65	100.00	

δ) $5(NH_4)_2O,4V_2O_5,6MoO_3$, *mit 12 oder 14 Mol. H_2O.* — Entsteht bei der Einw. von 10.3 g MoO_3 auf 40 g NH_4VO_3 (1 Mol. MoO_3: 4 Mol. NH_4VO_3) oder von 96 g MoO_3 (1 Mol.) auf 156.3 g NH_4VO_3 (2 Mol.). — Weiße, in k. W. ll. Nadeln. v. EULER-CHELPIN (*Dissertation, Berlin* **1895**).

			v. Euler-Chelpin.	
$5(NH_4)_2O$	260.7	12.56	12.80	12.70
$4V_2O_5$	729.6	35.25	34.92	35.09
$6MoO_3$	864.0	41.75	41.60	41.51
$12H_2O$	216.2	10.44	10.67	10.70
$5(NH_4)_2O,4V_2O_5,6MO_3,12H_2O$	2070.5	100.00	99.99	100.00

			v. Euler-Chelpin.
$5(NH_4)_2O$	260.7	12.35	12.46 bis 12.71
$4V_2O_5$	729.6	34.65	34.40 „ 34.97
$6MoO_3$	864.0	41.03	40.74 „ 41.08
$14H_2O$	252.2	11.97	
$5(NH_4)_2O,4V_2O_5,6MoO_3,14H_2O$	2106.5	100.00	

ε) $(NH_4)_2O,V_2O_5,2MoO_3,4H_2O$. — Bildung s. unter α, β und γ). — Gelbgrüne, mikrokristallinische Krusten; in W. fast unl. Friedheim u. Castendyck.

			Friedheim u. Castendyck.
$(NH_4)_2O$	52.1	8.74	8.51
V_2O_5	182.4	30.69	30.99
$2MoO_3$	288.0	48.46	48.73
$4H_2O$	72.0	12.11	
$(NH_4)_2O,V_2O_5,2MoO_3,4H_2O$	594.5	100.00	

ζ) $3(NH_4)_2O,2V_2O_5,4MoO_3$ *mit 7.9 oder 11 Mol. H_2O.* — Entsteht bei der Einw. von MoO_3 auf eine wss. Lsg. von NH_4VO_3 bei ca. 70°; die konz. Lsg. scheidet beim Erkalten oder über H_2SO_4 kleine, gelbe, seidenglänzende Kristalle aus. Milch (*Dissertation, Berlin* 1887). Liebert (*Dissertation, Halle-Wittenberg* 1891). — Nach v. Euler-Chelpin (*Dissertation, Berlin* 1895) erhält man die Verbindung am leichtesten, wenn man auf 1 Mol. NH_4VO_3 ungefähr $^3/_4$ Mol. MoO_3 einwirken läßt. — In W. ziemlich ll. und daraus unverändert umkristallisierbar. Milch; v. Euler-Chelpin. — Mit SS. und Alkalien zersetzt es sich und wird durch die Salze der alkalischen Erden, des Pb, Ag, Hg usw., nicht aber durch die der Alkalien, des Cu, Zn, Mn, Co, Ni gefällt. Milch.

			Milch.	v. Euler-Chelpin.	
$3(NH_4)_2O$	156.4	12.76	12.27	12.82	12.85
$2V_2O_5$	364.8	29.79	29.60	30.00	30.11
$4MoO_3$	576.0	47.14	47.52	46.85	46.90
$7H_2O$	126.1	10.31			
$3(NH_4)_2O,2V_2O_5,4MoO_3,7H_2O$	1223.3	100.00			

			Liebert.	v. Euler-Chelpin.	
$3(NH_4)_2O$	156.4	12.05	12.1	12.18	12.09
$2V_2O_5$	364.8	28.18	28.2	28.30	28.25
$4MoO_3$	576.0	44.48	44.6	44.33	44.40
$11H_2O$	198.1	15.29	15.1	15.19	15.26
$3(NH_4)_2O,2V_2O_5,4MoO_3,11H_2O$	1295.3	100.00	100.0	100.00	100.00

Ditte (*Compt. rend.* **102**, (1886) 1019; *J. B.* **1886**, 462) will aus der heißen Lsg von V_2O_5 in Ammoniummolybdat die Verb. $3(NH_4)_2O,2V_2O_5,4MoO_3,9H_2O$ in weißen, seideglänzenden Nadeln erhalten haben.

η) $5(NH_4)_2O,3V_2O_5,7MoO_3$ *mit 13 oder 16 Mol. H_2O.* — 1. 35.1 g NH_4VO_3 und 50.4 g MoO_3 werden unter Erwärmen in möglichst wenig W. gelöst, die Lsg. mit 32.1 ccm NH_3 vom spez. Gew. 0.956 versetzt, konzentriert und filtriert. Beim Abkühlen scheidet sich η) in großer Menge aus. — 2. Man versetzt die verd. Lsg. der Verb. $6(NH_4)_2O,P_2O_5,6V_2O_5,12MoO_3,41H_2O$ (s. S. 208) mit 20 Mol. NH_3 und konzentriert die Mischung auf dem Wasserbade. — Gelbe Nadeln; aus W. anscheinend unzersetzt umkristallisierbar. Die wss. Lsg. ist k. hellgelb, beim Kochen intensiv dunkelgelb; sie wird durch KCl nicht, durch $BaCl_2$ weiß gefällt, NH_3 entfärbt sie unter B. von Ammoniummolybdat und -vanadat. F. Toggenburg (*Dissertation, Bern* **1902**).

		I.	TOGGENBURG. (Mittel)			II.	TOGGENBURG. (Mittel)
$5(NH_4)_2O$	260	12.69	12.48	$5(NH_4)_2O$	260	12.36	12.23
$3V_2O_5$	547	26.69	26.44	$3V_2O_5$	547	26.01	25.36
$7MoO_3$	1008	49.20	49.49	$7MoO_3$	1008	47.94	49.27
$13H_2O$	234	11.42	11.59	$16H_2O$	288	13.69	13.14
$5(NH_4)_2O,3V_2O_5,7MoO_3,13H_2O$	2049	100.00	100.00	Dass. mit $16H_2O$	2103	100.00	100.00

I wurde nach (2), II nach (1) erhalten.

ϑ) $2(NH_4)_2O,2V_2O_5,5MoO_3$. — Bei der Einw. von $1\,^1/_2$ Mol. MoO_3 auf 1 Mol. NH_4VO_3 erhalten. — Gelber, mikrokristallinischer, in k. W. fast unl. Körper. v. EULER-CHELPIN (*Dissertation, Berlin* **1895**, S. 31).

ι) $2(NH_4)_2O,2V_2O_5,5MoO_3,8H_2O$. — Bildung wie bei α). — Gelbe, mikrokristallinische Krusten, in W. sehr wenig löslich. FRIEDHEIM u. CASTENDYCK (*Ber.* **33**, (1900) II, 1615).

		ι	v. EULER-CHELPIN			ϰ	FRIEDHEIM u. CASTENDYCK
$2(NH_4)_2O$	104.3	8.76	8.71 bis 8.90	$2(NH_4)_2O$	104.3	7.80	7.94
$2V_2O_5$	364.8	30.68	30.48 „ 30.61	$2V_2O_5$	364.8	27.37	27.19
$5MoO_3$	720.0	60.56	60.82 „ 60.92	$5MoO_3$	720.0	54.02	53.80
$2(NH_4)_2O,2V_2O_5,5MoO_3$	1189.1	100.00		$8H_2O$	144.1	10.81	
				$2(NH_4)_2O,2V_2O_5,5MoO_4,8H_2O$	1333.2	100.00	

ϰ) $3(NH_4)_2O,2V_2O_5,5MoO_3,8\,^1/_2H_2O$. — Eine Lsg. von normalem Ammoniummolybdat wurde mit überschüssigem V_2O_5 gekocht, filtriert und über H_2SO_4 konzentriert. — Gelbliches kristallinisches Pulver, in W. sehr ll. M. LIEBERT (*Dissertation, Halle-Wittenberg* **1891**, S. 32).

		LIEBERT.
$3(NH_4)_2O$	11.1	11.0
$2V_2O_5$	26.2	26.4
$5MoO_3$	51.7	51.9
$8\,^1/_2H_2O$	10.9	10.7
$3(NH_4)_2O,2V_2O_5,5MoO_3,8\,^1/_2H_2O$	99.9	100.0

λ) $(NH_4)_2O,V_2O_5,3MoO_3,17H_2O$. — Bei der Einw. von 192 g MoO_3 (1 Mol.) auf die h. Lsg. von 156.3 g NH_4VO_3 (1 Mol.) entsteht eine tief rotgelbe Fl., aus welcher sich ein heller gelb gefärbtes kristallinisches Pulver in Krusten an den Glaswänden festsetzt. v. EULER-CHELPIN (*Dissertation, Berlin* **1895**, S. 32).

			v. EULER-CHELPIN.	
$(NH_4)_2O$	52.1	5.35	5.48	5.40
V_2O_5	182.4	18.76	18.68	18.58
$3MoO_3$	432.0	44.42	44.01	44.04
$17H_2O$	306.2	31.47	31.64	
$(NH_4)_2O,V_2O_5,3MoO_3,17H_2O$	972.7	100.00		

μ) $2(NH_4)_2O,V_2O_5,3MoO_3,6H_2O$. — 1. Kristallisiert aus der Mutterlauge der Verb. $2(NH_4)_2O,V_2O_5,4MoO_3,8H_2O$ in weißen nadelförmigen Kristallen. — 2. Bildet sich bei der Wechselwirkung von 4 Mol. NH_4VO_3 und 1 Mol. Ammoniumparamolybdat. — Feine weiße Nadeln. v. EULER-CHELPIN.

			v. EULER-CHELPIN. 1.		2.
$2(NH_4)_2O$	104.3	12.59	12.63		12.76
V_2O_5	182.4	22.07	22.19	22.27	22.26
$3MoO_3$	432.0	52.27	51.97	51.80	52.04
$6H_2O$	108.1	13.07	13.25		
$2(NH_4)_2O,V_2O_5,3MoO_3,6H_2O$	826.8	100.00			

1. erhalten nach (1), 2. nach (2).

ν) $2(NH_4)_2O,V_2O_5,4MoO_3$ *mit 7 oder 8 Mol. H_2O.* — 1. Bildet sich bei der Einw. von 1 Mol. Ammoniumparamolybdat ($3(NH_4)_2O,7MoO_3,4H_2O$) auf 2 Mol. NH_4VO_3 in heißer wss. Lsg. Beim Stehen der Mischung über H_2SO_4 entsteht eine reichliche Abscheidung sehr schwach gelblicher, derber Nadeln, welche größtenteils in Gruppen angeordnet sind. v. EULER-CHELPIN.

— 2. Aus der konz. Mutterlauge der Verb. $2(NH_4)_2O,V_2O_5,6MoO_3,6H_2O$ schieden sich in geringer Menge schöne, schneeweiße, glänzende Nadeln aus. M. LIEBERT (*Dissertation, Halle-Wittenberg* **1891**, S. 31).

		I LIEBERT.				II.	v. EULER u. CHELPIN.
$2(NH_4)_2O$	104.3	10.55	10.4	$2(NH_4)_2O$	104.3	10.34	10.11 bis 10.72
V_2O_5	182.4	18.45	18.4	V_2O_5	182.4	18.12	18.09 „ 18.43
$4MoO_3$	576.0	58.25	58.3	$4MoO_3$	576.0	57.23	56.92 „ 57.06
$7H_2O$	126.1	12.75	12.9	$8H_2O$	144.1	14.31	14.40
$2(NH_4)_2O,V_2O_5,4MoO_3,7H_2O$	988.8	100.00	100.0		1006.8	100.00	

ξ) $2(NH_4)_2O,V_2O_5,6MoO_3$. 1. *Mit 5 Mol. H_2O.* — Eine Lsg. von NH_4VO_3 löst beim Kochen leicht MoO_3 auf; die tief orangegelbe Lsg. scheidet beim Stehen sehr schön zitronengelbe Oktaeder ab, die in k. W. ziemlich schwer ohne merkliche Zersetzung l. sind und beim freiwilligen Verdunsten der Lsg. wieder auskristallisieren. GIBBS (*Am. Chem. J.* **5**, (1883—1884) 374).

			GIBBS.	
$2(NH_4)_2O$	104	8.39	8.57	8.57
V_2O_5	183	14.74	14.73	
$6MoO_3$	864	69.62		
$5H_2O$	90	7.25	7.34	7.52
$2(NH_4)_2O,V_2O_5,6MoO_3,5H_2O$	1241	100.00		

Mit ξ) identisch ist vielleicht ein auf gleiche Weise erhaltenes Produkt, dem LIEBERT (*Dissertation, Halle-Wittenberg* **1891**, S. 22) die Formel $5(NH_4)_2O,2V_2O_5,12MoO_3,10H_2O$ zuschreibt (gef. $(NH_4)_2O = 10.0\%$; $V_2O_5 = 14.4\%$; $MoO_3 = 68.45\%$; $H_2O = 7.15\%$).

2. *Mit 6 Mol. H_2O.* — In eine kochende Lsg. von $3(NH_4)_2O,7MoO_3,4H_2O$ wurde V_2O_5 allmählich so lange eingetragen, bis sich nichts mehr löste. Die filtrierte, tiefgelbe Lsg. schied über H_2SO_4 nach wenigen Tagen schön gelbe, weizenkornartige Kristalle ab, die bei gelinder Wärme aus W. umkristallisiert werden können. — In W. ziemlich schwer, in SS. ll. Beim Erhitzen schmilzt es zu einer schwarzen Masse zusammen. — Die kalte wss. Lsg. gibt mit verd. $BaCl_2$ nach zwei bis drei Stunden eine Ausscheidung schöner Kristalle, während in warmer Lsg. sofort ein anfangs amorpher, später kristallinisch werdender Nd. entsteht. M. LIEBERT (*Dissertation, Halle-Wittenberg* **1891**, S. 29).

			LIEBERT.
$2(NH_4)_2O$	104.3	8.28	8.7
V_2O_5	182.4	14.49	14.5
$6MoO_3$	864.0	68.64	68.5
$6H_2O$	108.1	8.59	8.3
$2(NH_4)_2O,V_2O_5,6MoO_3,6H_2O$	1258.8	100.00	100.0

o) $10(NH_4)_2O,3V_2O_5,24MoO_3,10H_2O$. — Man sättigt eine heiße Lsg. von Ammoniummolybdat mit Vanadinpentoxydhydrat und konzentriert die filtrierte Fl. auf dem Wasserbade; es scheiden sich sehr kleine, dicht aneinander gelagerte Kristalle aus, die durch Umkristallisieren gereinigt werden. — Feines, gelbes Pulver. L. MILCH (*Dissertation, Berlin* **1887**, S. 27).

			MILCH.
$10(NH_4)_2O$	521.4	11.08	11.12
$3V_2O_5$	547.2	11.63	11.51
$24MoO_3$	3456.0	73.46	73.47
$10H_2O$	180.1	3.83	
$10(NH_4)_2O,3V_2O_5,24MoO_3,10H_2O$	4704.7	100.00	

π) $8(NH_4)_2O,V_2O_5,18MoO_3,15H_2O$. — Man fügt zu einer kochenden Lsg. von NH_4VO_3 so lange MoO_3, als dieses noch leicht aufgelöst wird; die olivengrüne Fl. scheidet nach 24 Stdn. harte tafelförmige gelblichgrüne Kristalle ab, die sich nicht umkristallisieren lassen, sondern durch koch des W. zersetzt werden unter B. von schön gelben Nadeln. GIBBS *Chem. J.* **5**, (1883—1884) 377).

			Gibbs.	
$8(NH_4)_2O$	416	12.02	11.99	12.18
V_2O_5	183	5.29	5.12	
$18MoO_3$	2592	74.89	75.22	
$15H_2O$	270	7.80	7.58	
$8(NH_4)_2O,V_2O_5,18MoO_5,15H_2O$	3461	100.00		

c) *Kaliumvanadinmolybdate.* α) $3K_2O,2V_2O_5,4MoO_3$ *mit 7, 8 oder 9 Mol. H_2O.* — 1. Aus der Mutterlauge von $5K_2O,2V_2O_5,12MoO_3,12H_2O$ (s. bei ζ) schieden sich bei weiterem Einengen weiße, seidenglänzende, büschelförmig zusammengewachsene Nadeln aus, die auch in k. W. sehr ll. sind. Liebert (*Dissertation, Halle-Wittenberg* **1891**, S. 39). — 2. Man versetzt die kalt gesättigten Lsgg. von $5(NH_4)_2O,4V_2O_5,6MoO_3$ oder $3(NH_4)_2O,2V_2O_5,4MoO_3$ mit einer kalt gesättigten Lsg. von KCl und läßt die Fl. über konz. H_2SO_4 verdunsten. — 3. Man läßt auf 1 Mol. KVO_3 $^1/_2$ Mol. MoO_3 einwirken. — Beim Verdunsten der rotgelben Fl. scheidet sich zuerst Kaliumdivanadat aus, dann bei weiterem Einengen über P_2O_5 schwach gelbliche Nadeln von c, α), die in k. W. ll. sind. v. Euler-Chelpin (*Dissertation, Berlin* 1895, S. 50, 51, 58). — 4. Wird erhalten beim Umkristallisieren von $2K_2O,(NH_4)_2O,2V_2O_5,4MoO_3,5H_2O$. v. Euler-Chelpin.

			v. Euler-Chelpin. I
$3K_2O$	282.9	20.91	20.50
$2V_2O_5$	364.8	27.05	26.93
$4MoO_3$	576.0	42.70	42.49
$7H_2O$	126.1	9.34	
$3K_2O,2V_2O_5,4MoO_3,7H_2O$	1349.8	100.00	

I wurde erhalten nach (2).

			Liebert. II
$3K_2O$	282.9	20.68	21.1
$2V_2O_5$	364.8	26.67	26.7
$4MoO_3$	576.0	42.11	41.8
$8H_2O$	144.1	10.54	10.4
$3K_2O,2V_2O_5,4MoO_3,8H_2O$	1367.8	100.00	

			v. Euler-Chelpin. III	IV
$3K_2O$	282.9	20.37	20.63	20.65
$2V_2O_5$	364.8	26.34	26.42	26.48
$4MoO_3$	576.0	41.59	41.38	41.33
$9H_2O$	162.1	11.70	11.93	
$3K_2O,2V_2O_5,4MoO_3,9H_2O$	1385.8	100.00	100.36	

II wurde erhalten nach (1), III nach (3), IV nach (4).

β) $2K_2O,2V_2O_5,5MoO_3,10H_2O$. — Wird erhalten, wenn man auf 1 Mol. KVO_3 $1^1/_2$ Mol. MoO_3 in h. wss. Lsg. einwirken läßt. Die olivengrünen, mikrokristallinischen Massen von β) sind anfangs gemengt mit gelben zweiachsigen, anscheinend monoklinen Kristallen von $5K_2O,2V_2O_5,12MoO_3,12H_2O$; später scheidet sich β) rein aus. In k. W. fast unl., in h. W. sehr schwer l. v. Euler-Chelpin (a. a. O. S. 30).

			v. Euler-Chelpin.	
$2K_2O$	188.6	12.94	13.10	13.19
$2V_2O_5$	364.8	25.11	24.98	24.89
$5MoO_3$	720.0	49.56	49.80	49.68
$10H_2O$	180.1	12.39		
$2K_2O,2V_2O_5,5MoO_3,10H_2O$	1453.5	100.00		

γ) $K_2O,V_2O_5,3MoO_3,15H_2O$. — Trägt man in die wss. Lsg. von 1 Mol. KVO_3 1 Mol. MoO_3 ein, so wird letzteres gelöst und aus der verd. Lsg. scheidet sich bald ein Gemenge eines gelben Pulvers und schichtenförmig angeordneter gelber Kristalle aus. Letztere bringt man durch Zusatz von W. und langsames Anwärmen auf dem Wasserbade in Lsg. und wäscht das gelbe Pulver mit k. W. aus, worin es fast unl. ist. v. Euler-Chelpin (a. a. O. S. 34).

— 2. Aus der kon
schieden sich in g
aus. M. LIEBERT (.

$2(NH_4)_2O$
V_2O_5
$4MoO_3$
$7H_2O$

$2(NH_4)_2O,V_2O_5,4MoO$

ξ) $2(NH_4)_2O$.
löst beim Kochen
Stehen sehr sch
ohne merkliche
Lsg. wieder au

$2(NH_4)_2O$.
Mit ξ) id
(*Dissertation*,
schreibt (gef.

2. *Mit*
wurde V_2O
Die filtriert
gelbe, wei
kristallisie
Erhitzen s
wss. Lsg.
scheidung
amorpher.
(*Dissertat*

2(NH

o)
Ammo
filtrie
anein
werd

10(N

von
oliv
Kri
des
Che

			Liebert.
$3K_2O$	282.9	11.5	11.5
V_2O_5	182.4	7.5	7.7
$12MoO_3$	1728.0	70.1	69.9
$15H_2O$	270.2	10.9	10.9
$3K_2O,V_2O_5,12MoO_3,15H_2O$	2463.5	100.0	100.0

d) *Kaliumammoniumvanadinmolybdate.* α) $3K_2O,(NH_4)_2O,3V_2O_5,5MoO_3,9H_2O$. — Schied sich aus der Mutterlauge von $2K_2O,(NH_4)_2O,2V_2O_5,4MoO_3$ (s. unten bei γ) aus. — Gelbliche prismatische Kristalle. v. Euler-Chelpin.

			v. Euler-Chelpin.
$3K_2O$	282.9	15.99	16.24
$(NH_4)_2O$	52.1	2.95	3.05
$3V_2O_5$	547.2	31 04	30 86
$5MoO_3$	720.0	40.83	40.63
$9H_2O$	162.1	9 19	
$3K_2O,(NH_4)_2O,3V_2O_5,5MoO_3,9H_2O$	1764.3	100.00	

β) $^7/_2K_2O,^1/_2(NH_4)_2O,3V_2O_5,5MoO_3,16H_2O$. — Aus der Mutterlauge von der durch Versetzen des Körpers $6(NH_4)_2O,P_2O_5,6V_2O_5,12MoO_3,41H_2O$ mit NH_3 erhaltenen Fllg. durch Umsetzen mit kalt gesättigter KCl-Lsg. — Fast weiße, in W. mit gelber Farbe lösliche Nadeln. H. Jacoby (*Dissertation, Bern* **1900**, S. 21).

			Jacoby.
$^7/_2K_2O$	329	17.23	17.52
$^1/_2(NH_4)_2O$	26	1.36	1.39
$3V_2O_5$	547	28.65	29.04
$5MoO_3$	720	37.69	37.20
$16H_2O$	288	15.07	14.85
$^7/_2K_2O,^1/_2(NH_4)_2O,3V_2O_5,5MoO_3,16H_2O$	1910	100.00	100.00

γ) $2K_2O,(NH_4)_2O,2V_2O_5,4MoO_3,5H_2O$. — Beim Umsetzen der Lsg. von 2 Mol. NH_4VO_3 und 1 Mol. MoO_3 mit KCl. — Gelbliche, prismatische Kristalle. — Geht beim Umkristallisieren in die Verb. $3K_2O,2V_2O_5,4MoO_3,9H_2O$ (s. S. 199) über. v. Euler-Chelpin.

			v. Euler-Chelpin.	
$2K_2O$	188.6	14.80	14.89	
$(NH_4)_2O$	52.1	4.02	4.10	4.03
$2V_2O_5$	364.8	28.77	29.49	29.33
$4MoO_3$	576.0	45.33	44.51	44.56
$5H_2O$	90.1	7.08	7.01	7.19
$2K_2O,(NH_4)_2O,2V_2O_5,4MoO_3,5H_2O$	1271.6	100 00		

e) *Natriumvanadinmolybdat.* $2Na_2O,V_2O_5,6MoO_3,16H_2O$. — Aus der gelbroten Lsg. von 1 Mol. $NaVO_3$ und 1 Mol. MoO_3 scheiden sich zuerst große Mengen von $2Na_2O,3V_2O_5,16H_2O$ ab; nach weitgehender Konzentration der hiervon erhaltenen hellgelben Mutterlauge über P_2O_5 erhält man schöne, gelbliche, durchsichtige, zu größeren Komplexen vereinigte Kristallmassen (in geringer Menge). v. Euler-Chelpin.

			v. Euler-Chelpin.
$2Na_2O$	124.2	8.50	8.75
V_2O_5	182.4	12.51	12.21
$6MoO_3$	864.0	59.24	59.70
$16H_2O$	288 2	19.75	
$2Na_2O,V_2O_5,6MoO_3,16H_2O$	1458.8	100.00	

f) *Natriumammoniumvanadinmolybdat.* — $Na_2O,(NH_4)_2O,2V_2O_5,6MoO_3,12H_2O$. — Die bei der Einw. von 1 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. NH_4VO_3 erhaltene Lsg. wird mit NaCl versetzt und über P_2O_5 zur Kristallisation gebracht. — Gelbes, körniges Kristallpulver. v. Euler-Chelpin (*Dissertation, Berlin*, **1895**, S. 38).

			v. EULER-CHELPIN.
Na_2O	62.1	3.98	4.00
$(NH_4)_2O$	52.1	3.34	3.43
$2V_2O_5$	364.8	23.40	23.55
$6MoO_3$	864.0	55.43	55.22
$12H_2O$	216.2	13.85	
$Na_2O,(NH_4)_2O,2V_2O_5,6MoO_3,12H_2O$	1559.2	100.00	

g) *Natriumkaliumvanadinmolybdat.* $4Na_2O,K_2O,2V_2O_5,12MoO_3,18H_2O$. — Aus der Mutterlauge des Salzes $5K_2O,2V_2O_5,12MoO_3,12H_2O$ (s. S. 200). — Schöne hellgelbe Kristalle. v. EULER-CHELPIN.

			v. EULER-CHELPIN.
$4Na_2O$	248.4	8.99	8.82
K_2O	94.3	3.41	3.69
$2V_2O_5$	364.8	13.22	13.54
$12MoO_3$	1728.0	62.64	62.36
$18H_2O$	324.3	11.74	
$4Na_2O,K_2O,2V_2O_5,12MoO_3,18H_2O$	2759.8	100.00	

h) *Barymvanadinmolybdate.* α) $BaO,V_2O_5,MoO_3,7H_2O$. — Kristallisiert aus der Mutterlauge der Verb. $5BaO,4V_2O_5,6MoO_3,28H_2O$ (s. unten) beim Einmengen über P_2O_5 als eigelbes, kristallinisches Pulver (in sehr geringer Menge). v. EULER-CHELPIN.

			v. EULER-CHELPIN.	
BaO	153.4	25.27	25.51 (Diff.)	
V_2O_5	182.4	30.13	30.00	29.92
MoO_3	144.0	23.79	23.91	23.86
$7H_2O$	126.1	20.81	20.58	20.71
$BaO,V_2O_5,MoO_3,7H_2O$	605.9	100.00		

β) $5BaO,4V_2O_5,6MoO_3,28H_2O$. — Fügt man zu der gelbroten Lsg. von 2 Mol. NH_4VO_3 und 1 Mol. MoO_3 eine 10%ige Lsg. von $BaCl_2$, so bildet sich sofort eine Fällung, die sich aber zunächst wieder auflöst, um erst bei weiterem Zusatz bleibend zu werden. Der so entstehende dichte gelbe Nd. wird sofort abfiltriert, mit k. W. gewaschen und auf Thon getrocknet. — Blaßgelbes kristallinisches Pulver, in h. W. löslich. v. EULER-CHELPIN (*Dissertation, Berlin* **1895**, S. 51). Vgl. oben unter α).

			v. EULER-CHELPIN.
5BaO	767.1	26.72	26.55
$4V_2O_5$	729.6	25.49	25.42
$6MoO_3$	864.0	30.18	30.38
$28H_2O$	504.4	17.61	
$5BaO,4V_2O_5,6MoO_3,28H_2O$	2865.1	100.00	

γ) $3BaO,2V_2O_5,6MoO_3,8H_2O$. — Entsteht beim Umkristallisieren von $(NH_4)_2O,BaO,V_2O_5,3MoO_3,6H_2O$ (s. ds. Bd. S. 203), dem es auch im Aussehen gleicht. v. EULER-CHELPIN (a. a. O., S. 39).

			v. EULER-CHELPIN.
3BaO	460.3	25.06	25.22
$2V_2O_5$	364.8	19.92	20.23
$6MoO_3$	864.0	47.16	46.89
$8H_2O$	144.1	7.86	
$3BaO,2V_2O_5,6MoO_3,8H_2O$	1833.2	100.00	

δ) $7BaO,3V_2O_5,18MoO_3$ *mit 36 oder 48 Mol.* H_2O — 1. Versetzt man eine Lsg. von $5K_2O,2V_2O_5,12MoO_3,12H_2O$ (s. S. 200) oder $2K_2O,V_2O_5,6MoO_3,6H_2O$ (s. S. 200) in der Kälte mit $BaCl_2$, so bleibt sie zuerst völlig klar, nach einigen Stunden aber schießen schön ausgebildete Kristalle in dichten Massen an. LIEBERT (*Dissertation, Halle-Wittenberg* **1891**, S. 47). — 2. Wurde aus dem Filtrat von $(NH_4)_2O,BaO,V_2O_5,3MoO_3,6H_2O$ (s. S. 203) erhalten. v. EULER-CHELPIN.

			Liebert.
$7BaO$	1074.0	22.09	22
$3V_2O_5$	547.2	11.26	11.3
$18MoO_3$	2592.0	53.31	53.4
$36H_2O$	648.5	13.34	13.3
$7BaO,3V_2O_5,18MoO_3,36H_2O$	4861.7	100.00	100.0

v. Euler-Chelpin.				Liebert.
21.75	$7BaO$	1074.0	21.15	20.9
11.51	$3V_2O_5$	547.2	10.78	10.7
53.06	$18MoO_3$	2592.0	51.05	51.4
	$48H_2O$	864.7	17.02	17.0
	$7BaO,3V_2O_5,18MoO_3,48H_2O$	5077.9	100.00	100.0

ε) $5BaO,2V_2O_5,16MoO_3,29H_2O$. — Man setzt zu einer kochenden Lsg. von saurem Ammoniummolybdat etwas V_2O_5; auf Zusatz von $BaCl_2$ zu der verdünnten, warmen orangegelben Lsg. scheidet sich nach wenigen Augenblicken ein reichlicher, schön gelber Nd. aus. — Gut ausgebildete Oktaeder; l. in h. W., das etwas HCl enthält (unter teilweiser Zersetzung und Abscheidung von Baryummolybdat) und daraus umkristallisierbar. Beim Erhitzen bläht sich das Salz stark auf und wird schwarz. Die Lsg. in kaltem W. reagiert stark sauer und gibt mit $AgNO_3$ einen blaßgelben, mit $HgNO_3$ einen gelben, flockigen Nd. Gibbs (*Am. Chem. J.* 5, (1883—1884) 376).

				Gibbs.	
5Ba	765	19.35	19.48	19.56	
$2V_2O_5$	364	9.21		9.56	9.12
$16MoO_3$	2304	58.25			58.34
$29H_2O$	522	13.19	12.96	13.16	13.00
$5BaO,2V_2O_5,16MoO_3,29H_2O$	3955	100.00			

i) *Baryumammoniumvanadiummolybdate.* α) $3(NH_4)_2O,BaO,3V_2O_5,5MoO_3,9H_2O$. — Setzt man zu der Lsg. $2NH_4VO_3$ und $1MoO_3$ nur so viel $BaCl_2$, daß der anfangs entstehende Nd. sich eben noch auflöst (vgl. oben h, β) S. 202), so scheiden sich beim Einengen der Lsg. über H_2SO_4 gelbe Kristallkrusten ab, die in k. W. schwer l. sind, und durch Waschen von der Mutterlauge völlig befreit werden können. v. Euler-Chelpin (a. a. O., S. 53).

			v. Euler-Chelpin.
$3(NH_4)_2O$	156.4	8.99	8.99
BaO	153.4	8.82	8.96
$3V_2O_5$	547.2	31.47	31.37
$5MoO_3$	720.0	41.40	41.31
$9H_2O$	162.1	9.32	
$3(NH_4)_2O,BaO,3V_2O_5,5MoO_3,9H_2O$	1739.1	100.00	

β) $(NH_4)_2O,BaO,V_2O_5,3MoO_3,6H_2O$. — Durch Umsetzung der bei der Einw. von 2 Mol. MoO_3 auf $(NH_4)_2O,V_2O_5$ erhaltenen Lsg. mit $BaCl_2$ als gelblichweißer Nd. erhalten. v. Euler-Chelpin (a. a. O. S. 38). (Gef. $(NH_4)_2O$ = 4.60 %; BaO = 18.03 %; V_2O_5 = 18.14 %; MoO_3 = 49.10 %). — Geht beim Umkristallisieren aus h. W. in $3BaO,2V_2O_5,6MoO_3,8H_2O$ über (s. oben S. 202).

γ) $5(NH_4)_2O,15BaO,6V_2O_5,36MoO_3$. — Tropft man $BaCl_2$ in eine h. Lsg. Ammoniumvanadinmolybdat (welches, wird nicht angegeben), so bildet sich anfänglich kein Nd., bei weiterem Zusatz ein gelbes, fein kristallinisches Salz. (Gef. BaO 25.97 %; $(NH_4)_2O$ 3.03 %; V_2O_5 12.65 %; ber. BaO 25.98; $(NH_4)_2O$ 2.95; V_2O_5 12.36; MoO_3 58.70 %). Milch (*Dissertation, Berlin* 1887, S. 30).

B. *Vanadylvanadinmolybdate.* a) $11(NH_4)_2O,4VO_2,V_2O_5,28MoO_3,20H_2O$. (*Ammoniumvanadylvanadinmolybdat*). — Wenn Ammoniumdivanadat in einem offenen Platintiegel erhitzt und der Rückstand mit überschüssiger Lsg. von Ammoniumparamolybdat gekocht wird, entsteht eine grüne Lsg., aus der sich nach dem Filtrieren und Verdunsten beim Erkalten ein grünlichgelbes kristallinisches Salz abscheidet. — Nach dem Umkristallisieren körnige grünlichgelbe Kristalle. In kaltem W. mit stark saurer Rk. schwer l.; l. in h. W., ohne merkliche Zersetzung. Die gelbe Lsg. wird durch SO_2 nur schwierig reduziert. Gibbs (*Am. Chem. J.* 5, (1883—1884) 402).

			Gibbs.	
$11(NH_4)_2O$	572	10.44	10.68	10.71
$4VO_2$	334	6 09	6.08	
V_2O_5	183	3.34	3.29	
$28MoO_3$	4032	73.56	73.34	
$20H_2O$	360	6.57	6.60	
$11(NH_4)_2O,4VO_2,V_2O_5,28MoO_3,20H_2O$	5481	100.00		

b) $14BaO,3VO_2,2V_2O_5,30MoO_3,48H_2O$. (*Baryumvanadylvanadinmolybdat*). — $BaCl_2$ gibt mit der Mutterlauge von a) einen anscheinend einheitlichen, blaßgelben, sehr feinkörnigen kristallinischen Nd. — Sehr schwer l. in k. W.; unter Zersetzung und B. von Baryummolybdat in h. W. Beim Kochen mit $HgNO_3$ bzw. $AgNO_3$ erhält man gelbe bzw. orangegelbe kristallinische Stoffe. Gibbs (*Am. Chem. J.* 5, (1883—1884) 404).

			Gibbs.	
$14BaO$	2142	26.97	26.70	26.80
$3VO_2$	249	3.13	3.22	
$2V_2O_5$	366	4.62	4.73	
$30MoO_3$	4320	54.40	54.40 (Diff.)	
$48H_2O$	864	10.88	10.90	
$14BaO,3VO_2,2V_2O_5,30MoO_3,48H_2O$	7941	100.00		

C. *Ammoniumoxalovanadiummolybdate. Allgemeines.* — Während Oxalsäure und saure Oxalate V_2O_5 reduzieren, erhält man aus neutralen Alkalioxalaten und letzterem bei Siedetemperatur gelbe Lsgg., aus denen die sog. Oxalvanadate von der Konstitution $OV{\begin{matrix}OR\\(OCO.COOR)_2\end{matrix}}$ auskristallisieren, welche von Rosenheim (vgl. S. 130, 149, 165) dargestellt und untersucht worden sind. Rosenheim nimmt an (vgl. bei Molybdän), daß auch die gelben Lsgg., welche bei der Einw. von V_2O_5 auf Molybdänoxalate entstehen, auf die B. dieser Vanadinoxalate zurückzuführen seien. Nach Kerkhoven (1902) entstehen jedoch bei dieser Rk. außer dem Ammoniumoxalmolybdat $(NH_4)_2O$, C_2O_3,MoO_3,H_2O, neben NH_4VO_3, Ammoniumparamolybdat, Ammoniumvanadinmolybdat und Ammoniumoxalovanadinmolybdat. Arbeitet man in der Siedehitze und kristallisiert die Lsg. gestört, so entsteht $5(NH_4)_2O,2V_2O_5,4C_2O_3,11MoO_3,22H_2O$ (vgl. b), bei langsamer Kristallisation derselbe Körper mit 16 oder 19 Mol. H_2O (vgl. c), bei der Temperatur des sd. Wasserbades $3(NH_4)_2O,V_2O_5,2C_2O_3,6MoO_3$ mit $9H_2O$ oder $11H_2O$ (vgl. a). — (Vgl. auch im Nachtrage.)

a) $3(NH_4)_2O,V_2O_5,2C_2O_3,6MoO_3$ *mit 9 oder 11 Mol.* H_2O — 1. Man sättigt eine auf dem siedenden Wasserbade befindliche Lsg. des Oxalomolybdates $(NH_4)_2O,MoO_3,C_2O_3$ mit V_2O_5 und entfernt das sich zuerst ausscheidende Ammoniumvanadat. Es scheiden sich dann gleichzeitig hellgelbe und dunkelgelbe Kristalle aus, die sich mechanisch trennen lassen. Beide Arten von Kristallen haben (bis auf den H_2O-Gehalt) die gleiche Zusammensetzung. — 2. Wird auch erhalten, wenn man die berechneten Mengen Ammoniumparamolybdat und NH_4VO_3 zusammen in wenig W. löst und langsam Oxalsäure hinzufügt. Ch. Kerkhoven (*Inaug.-Diss., Bern* 1902).

			Kerkhoven. I	Kerkhoven. II				Kerkhoven. III
$3(NH_4)_2O$	156	10.34	11.04	10.23				
V_2O_5	182.4	12.09	11.79	11.96	$3(NH_4)_2O$	156	10.10	10.22
$2C_2O_3$	144.0	9.55	8.98	9.18	V_2O_5	182.4	11.81	11.87
$6MoO_3$	864.0	57.29	57.78	57.97	$2C_2O_3$	144 0	9.32	8.81
$9H_2O$	162.1	10.73	10.41	10.66	$6MoO_3$	864	55 94	56.13
$3(NH_4)_2O,V_2O_5 2C_2O_3,6MoO_3,9H_2O$	1508.5	100.00	100.00	100.00	$11H_2O$	198	12.83	12.97
					$3(NH_4)_2O,V_2O_5,2C_2O_3,6MoO_3,11H_2O$	1544.4	100.00	100.00

I helle Kristalle dargestellt nach (1), II dunkle Kristalle dargestellt nach (1), III dunkelgelbe Kristalle, dargestellt nach (2).

b) $5(NH_4)_2O,2V_2O_5,4C_2O_3,11MoO_3,22H_2O$. — Entsteht wie die vorige Verbindung (nach 1.), wenn in siedender Lsg. mit V_2O_5 gesättigt und nach Ausscheidung des Ammoniumvanadates die Kristallisation gestört wird. — Kanariengelbes, fein kristallinisches, homogenes Pulver. In k. W. mit gelber Farbe ll.; beim Erwärmen wird die Farbe der Lsg. dunkler. KERKHOVEN.

			KERKHOVEN.
$5(NH_4)_2O$	260	9.99	9.60
$2V_2O_5$	364.8	12.61	12.63
$4C_2O_3$	288.0	9.95	9.70
$11MoO_3$	1584.0	54.75	54.30
$22H_2O$	396.0	13.68	13.77
$5(NH_4)_2O,2V_2O_5,4C_2O_3,11MoO_3,22H_2O$	2892.8	99.98	100.00

c) $5(NH_4)_2O,2V_2O_5,4C_2O_3,11MoO_3$ *mit 16 oder 19 Mol. H_2O.* — Ammoniumoxalomolybdat wurde in sd. Lsg. mit V_2O_5 gesättigt und die verd. Lsg. des Reaktionsproduktes der (langsamen) fraktionierten Kristallisation unterworfen. Nach Entfernung des ausgeschiedenen Ammoniumvanadates treten gleichzeitig hellgelb gefärbte rhombische Kristalle und dunkelgelbe warzenförmig angeordnete Nadeln auf, die mechanisch von einander getrennt wurden. KERKHOVEN.

Hellgelbe Kristalle.			KERKHOVEN.
$5(NH_4)_2O$	260	9.15	
$2V_2O_5$	364.8	12.85	9.60
$4C_2O_3$	288.0	10.14	12.60
$11MoO_3$	1584.0	55.79	9.73
$19H_2O$	342.0	12.04	56.20
$5(NH_4)_2O,2V_2O_5,4C_2O_3,11MoO_3,19H_2O$	2838.8	99.97	

Dunkelgelbe Kristalle.			KERKHOVEN.
$5(NH_4)_2O$	260	9.33	9.81
$2V_2O_5$	364.8	13.10	12.82
$4C_2O_3$	288.0	10.34	9.85
$11MoO_3$	1584.0	56.85	57.40
$16H_2O$	288.0	10.34	
$5(NH_4)_2O,2V_2O_5,4C_2O_3,11MoO_3,16H_2O$	2784.8	99.96	

Ueber die Konstitution der Oxalovanadinmolybdate s. das Original.

D. *Phosphorvanadinmolybdate. Allgemeines.* — GIBBS erhielt (1883) aus den wss. Lsgg. von weißem Ammoniumphosphormolybdat, $5(NH_4)_2O,2P_2O_5,10MoO_3,6H_2O$, und NH_4VO_3 bei Zusatz von wenig HCl und kurzem Aufkochen die Verb. $7(NH_4)_2O,2P_2O_5,V_2O_5.48MoO_3,30H_2O$ (vgl. a, ξ) und durch Kochen des unlösl. gelben Ammoniumphosphormolybdates mit einer wss. Lsg. von NH_4VO_3 : $8(NH_4)_2O,P_2O_5,8V_2O_5,14MO_3,50H_2O$ (vgl. a, μ). — JAKOBY konnte (1900) bei Anwendung der letztgenannten Methode den von GIBBS beschriebenen Körper nicht wiedergewinnen, sondern erhielt je nach der Arbeitsweise $7(NH_4)_2O,2P_2O_5,V_2O_5,42MoO_3,42H_2O$ (vgl. a, ν), $6(NH_4)_2O,P_2O_5,3V_2O_5,15MoO_3,41H_2O$ (vgl. a, δ), $5(NH_4)_2O,P_2O_5,5V_2O_5,10MoO_3,24H_2O$? (vgl. a, $\alpha\alpha$) oder $5(NH_4)_2O,P_2O_5,3V_2O_5,15MoO_3,39H_2O$ (vgl. a, γ). Die letztgenannte Verb ist aus dem Komponenten synthetisierbar und gibt mit KCl eine entsprechend zusammengesetzte Kaliumammoniumverb. (vgl. c, β). — Bei der Einw. von NH_4VO_3 auf die gelbe Phosphormolybdänsäure DEBRAY's erhielt JAKOBY einen Körper $6(NH_4)_2O,P_2O_5,6V_2O_5,12MoO_3,41H_2O$ (vgl. a, ζ), welcher gleichfalls aus den Komponenten erhalten werden kann, mit Ammoniak $8(NH_4)_2O,P_2O_5,6V_2O_5,12MoO_3,64H_2O$ (vgl. a, η), mit KCl und $BaCl_2$ Umsetzungsprodd. mit demselben sauren Gesamtkomplex (vgl. c, γ und d, γ), mit $HgCl_2$ (vgl. a, λ) und Phosphorsäure (vgl. a, α) Spaltungsprod. gibt. —

TOGGENBURG ermittelte (1902) folgendes: die Verb. $8(NH_4)_2O.P_2O_5,6V_2O_5,12MoO_3,xH_2O$ ergibt beim Umkristallisieren $7(NH_4)_2O,P_2O_5,7V_2O_5,11MoO_3,37H_2O$ (vgl. a, ϑ) und $6(NH_4)_2O,P_2O_5,4V_2O_5,14MoO_3,18H_2O$ (vgl. a, ε). Bei Einw. von soviel NH_3 auf die stark verd. Lsg. von $6(NH_4)_2O,P_2O_5,6V_2O_5.12MoO_3,xH_2O$, daß der Nd. wieder aufgelöst wird, bilden sich ebenfalls die letztgenannten Körper ev. mit anderem Wassergehalt. — Auch $7(NH_4)_2O,P_2O_5,7V_2O_5,11MoO_3$ ist aus den Komponenten erhältlich und gibt mit KCl eine analog zusammengesetzte K-Verbindung (vgl. b, β), mit

Läßt sich nicht synthetisieren, entsteht aber wie folgt: 2. 40 g der Verb. $6(NH_4)_2O,P_2O_5,6V_2O_5,12MoO_3$ (1 Mol.) und 10.2 g Ammoniumdimolybdat (3 Mol.; bereitet aus 1 Mol. Ammoniumparamolybdat und 2 Mol. NH_3) werden in möglichst konz. wss. Lsg. vermischt und auf dem Wasserbade langsam verdunstet. Wenn die Fl. auf weniger als die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingedampft ist, tritt die Umsetzung ein; es bilden sich kleine hellrote, stark glänzende Flitter. Sie werden sofort durch Kühlen mit Eis und starkes Rühren zur Abscheidung gebracht, abgesaugt, mit eiskaltem W. gewaschen und auf Thon getrocknet. Durch Eindampfen der Mutterlauge kann noch ein zweiter Anschuß erhalten werden. — Rote reguläre Kristalle, anscheinend Kombinationen von Würfel und Oktaeder. In W. mit braunroter Farbe ll. unter Zersetzung: aus der verd. wss. Lsg. kristallisieren dunkel braunrote, große oktaedrische Kristalle, gelbrote kleinere Kristalle und gelblichweiße Nadeln. Die wss. Lsg. wird durch NH_3 gefällt, KCl und $BaCl_2$ wirken ähnlich wie auf ι). TOGGENBURG (*Dissertation, Bern* **1902**, S. 29).

			TOGGENBURG.	
$6(NH_4)_2O$	312	8.42	8.09	8.25
P_2O_5	142	3.83	3.78	3.92
$4V_2O_5$	730	19.72	20.04	19.70
$14MoO_3$	2016	54.42	54.01	54.04
$28H_2O$	504	13.61		
$6(NH_4)_2O,P_2O_5,4V_2O_5,14MoO_3,28H_2O$	3704	100.00		

ζ) $6(NH_4)_2O,P_2O_5,6V_2O_5,12MoO_3,41H_2O$. — 1. Man trägt in eine Lsg. von Phosphormolybdänsäure ($P_2O_5 : MoO_3 = 1:24$) NH_4VO_3 ein, erwärmt kurz auf dem Wasserbade, läßt erkalten, filtriert von dem unzersetzten NH_4VO_3 ab und läßt über H_2SO_4 kristallisieren. — 2. Synthese: Man mischt 288 g MoO_3 und 234.4 g NH_4VO_3 mit ca. $^1/_2$ Liter W. recht innig zusammen, läßt einige Stunden in der Kälte stehen, bis die überstehende Fl. gelb geworden ist, setzt dann 110 ccm sirupöse Phosphors. (1 Liter = 215 g P_2O_5) und nach und nach W. hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade gelinde; die Lsg. färbt sich zuerst rot, dann dunkler und schließlich, wenn alles in Lsg. gegangen ist, tiefdunkelrot, worauf man filtriert und über H_2SO_4 kristallisieren läßt. Ausbeute fast quantitav. — Prachtvoll glänzende, rubinrote oktaedrische Kristalle nach (1) dargestellt, mit geringen Mengen gelber Körper verunreinigt, wovon sie mechanisch getrennt werden müssen). Spez. Gew. 2.4107; spez. Gew. der bei 18° gesättigten Lsg. 1.099. 1 ccm dieser Lsg. enthält 0.1667 g der wasserhaltigen Verb. Die gesättigte wss. Lsg. ist tiefbraunrot, die verd. gelbbraun. — Verd. H_2SO_4 färbt die konz. Lsg. dunkelbraun, bei weiterem Zusatz rein rot, beim Kochen gelb; konz. H_2SO_4 bewirkt in konz. Lsg. eine gelbe Fllg., die sich beim Kochen mit roter Farbe löst. HCl (1.12) und HNO_3 färben erst rot, dann gelb, beim Kochen reduziert HCl, HNO_3 gibt schließlich eine Fällung von Ammoniumphosphormolybdat. NH_3 und NaOH geben nur in konz. Lsgg. orangegelbe Ndd., $BaCl_2$ undKCl geben gleichfalls nur in konz. Fl. kristallinische Ndd. $AgNO_3$ fällt selbst verd. Lsgg. zimmtbraun. H_2O_2 färbt die gesättigte Lsg. anfangs fast schwarz, beim Kochen rot, dann gelb und grün. Abs. A. fällt ein orangegelbes wasserärmeres Salz, Ae. einen purpurroten Nd.; $Pb(C_2H_3O_2)_2$ gibt einen orangeroten, salzs. Trimethylamin einen orangegelben Nd., der in h. W. l. ist und aus der Lsg. in körnigen tief orangegefärbten Kristallen wieder anschießt. — Ueber die Einw. von H_3PO_4 und von $HgCl_2$ s. unter α) und λ). H. JACOBY (*Dissertation, Bern* **1900**, S. 10 bis 17).

			Jacoby. I		Jacoby. II	
$6(NH_4)_2O$	312	7.77	7.22	7.38	7.58	7.52
P_2O_5	142	3.53	3.39	3.55	3.55	3.60
$6V_2O_5$	1094.4	27.25	27.06	27.06	27.16	27.12
$12MoO_3$	1728	43.05	43.61	43.80	43.31	43.29
$41H_2O$	738	18.38	18.47		18.43	
$6(NH_4)_2O,P_2O_5,6V_2O_5,12MoO_3,41H_2O$	4014.4	99.98				

Analyse I bezieht sich auf das nach (1) dargestellte nicht ganz reine Salz. Jacoby.

η) $8(NH_4)_2O,P_2O_5,6V_2O_5,12MoO_3,64H_2O$. — Man löst 100 g (1 Mol.) von $6(NH_4)_2O,P_2O_5,6V_2O_5,12MoO_3,41H_2O$ in 600 ccm W. und setzt 40 ccm Ammoniak vom spez. Gew. 0.96 (entspr. 10 Mol. NH_3) hinzu. Es scheidet sich sofort ein orangefarbenes, mikrokristallinisches Pulver aus, das auf Thon getrocknet wird. — In h. W. unter Entw. von NH_3 mit tief brauner Farbe l., in k. W. sehr schwer l. Die in mäßiger Wärme hergestellte gesättigte Lsg. gibt mit konz. KCl-Lsg. eine ziegelrote kristallinische Fällung (über deren Zusammensetzung s. S. 212, c *ϑ*). Jacoby (*Dissertation, Bern* **1900**, S. 17).

			Jacoby.	
$8(NH_4)_2O$	416	9.17	9.09	9.18
P_2O_5	142	3.15	3.16	3.09
$6V_2O_5$	1094.4	24.15	24.37	24.34
$12MoO_3$	1728	38.13	38.07	37.92
$64H_2O$	1152	25.40	25.31	25.47
$8(NH_4)_2O,P_2O_5,6V_2O_5,12MoO_3,64H_2O$	4532.4	100.00	100.00	100.00

ϑ) $7(NH_4)_2O,P_2O_5,7V_2O_5,11MoO_3$ *mit 36 oder 37 Mol.* H_2O. — 1. Bildet sich in größeren braunroten Kristallen neben kleinen hellroten Flittern (s. unter *ε*) beim Umkristallisieren von $8(NH_4)_2O,P_2O_5,6V_2O_5,12MoO_3,64H_2O$. Durch wiederholtes Schlemmen lassen sich die roten Flitter entfernen. Toggenburg (*Dissertation, Bern* **1902**, S. 10). — 2. Synthese: Man erhitzt 81 g NH_4VO_3 (14 Mol.) mit 79.2 g MoO_3 (11 Mol.) in ca. 1 Lit. W. auf offenem Feuer bis zur fast vollständigen Lsg., setzt dann 33 ccm sirupöse Phosphorsäure (2 Mol. H_3PO_4) hinzu, dampft auf $^1/_3$ des Volumens ein und läßt über H_2SO_4 kristallisieren. — Glänzende, gut ausgebildete dunkelbraune Kristalle. Läßt sich bis auf den Wassergehalt unverändert umkristallisieren; hierbei verliert es ebenso wie beim Liegen an der Luft 2 Mol. H_2O. — Die bei 18° gesättigte Lsg. hat das spez. Gew. 1.074 und enthält in 1 ccm 0.1325 g der wasserhaltigen Verb. Die kaltgesättigte wss. Lsg. hat eine dunkelbraunrote Farbe, die stark verd. Lsg. ist rötlichgelb. Beim Kochen werden beide dunkler. Die konz. k. Lsg. wird durch verd. H_2SO_4 nicht gefällt, beim Kochen damit wird sie erst rot, dann gelb. Konz. H_2SO_4 bewirkt eine geringe, orangefarbene Fllg., die sich beim Kochen nicht löst. HCl (D. 1.12) färbt die Lsg. erst rot, dann gelb, beim Kochen damit tritt Reduktion ein. Verd. HNO_3 wirkt ähnlich wie konz. H_2SO_4; H_3PO_4 ist ohne sichtbaren Einfluß. NH_3 gibt in konz. Lsg. einen orangefarbenen Nd. von *ι*) (s. S. 210), der im Ueberschuß des Reagenzes leicht und unter Entfärbung lösl. ist. NaOH fällt in konz. Lsg. einen orangegefärbten Nd., l. im Ueberschuß; $BaCl_2$-Lsg. fällt aus der konz. Lsg. ein kristallinisches orangefarbenes Pulver, das in W. namentlich beim Erwärmen l. ist. KCl bewirkt selbst in verd. Lsgg. einen roten Nd., der sich beim Erhitzen langsam löst. $AgNO_3$, $HgNO_3$ und $HgCl_2$ geben braune oder rotbraune Ndd., H_2O_2 färbt die Lsg fast schwarz. Toggenburg (a. a. O. S. 22).

			Toggenburg. I
$7(NH_4)_2O$	364	9.02	8.91
P_2O_5	142	3.52	3.61
$7V_2O_5$	1277	31.66	31.30
$11MoO_3$	1584	39.28	39.48
$37H_2O$	666	16.52	16.70
$7(NH_4)_2O,P_2O_5,7V_2O_5,11MoO_3,37H_2O$	4033	100.00	100.00

			Toggenburg. II
$7(NH_4)_2O$	364	9.06	8.81
P_2O_5	142	3.53	3.59
$7V_2O_5$	1277	31 83	32.46
$11MoO_3$	1584	39.45	38.87
$36H_2O$	648	16.13	
$7(NH_4)_2O,P_2O_5,7V_2O_5,11MoO_3,36H_2O$	4015	100.00	

Präparat I erhalten nach (1), II nach (2).

ι) $9(NH_4)_2O,P_2O_5,7V_2O_5,11MoO_3,39H_2O$. — Läßt man auf eine wss. Lsg. von 1 Mol. des Körpers $7(NH_4)_2O,P_2O_5,7V_2O_5,11MoO_3,37H_2O$ (s. S. 209) 10 Mol. NH_3 einwirken, so fällt ι), als orangegefärbtes, kristallinisches Pulver aus. — Läßt sich bei 700-facher Vergrößerung nicht von η) unterscheiden. Zersetzt sich beim Umkristallisieren unter B. gelber Nadeln (Vanadinmolybdat?) und gut ausgebildeter braunroter, oktaedrischer Kristalle. — Die wss. Lsg. wird durch $BaCl_2$ unter B. eines weißen Zersetzungsproduktes und roter Kristalle gefällt. KCl gibt einen ziegelroten mikrokristallinischen Nd. F. Toggenburg (*Dissertation, Bern* **1902**, S. 25).

			Toggenburg.	
$9(NH_4)_2O$	468	11.21	11.30	11.16
P_2O_5	142	3.40	3.20	3.33
$7V_2O_5$	1277	30.60	30.53	30.60
$11MoO_3$	1584	37.97	38.62	38.84
$39H_2O$	702	16.82		
$9(NH_4)_2O,P_2O_5,7V_2O_5,11MoO_3,39H_2O$	4173	100.00		

ϰ) $6(NH_4)_2O,P_2O_5,3V_2O_5,17MoO_3.40H_2O$. — Zum Zwecke der Synthese einer Verb. $6(NH_4)_2O,P_2O_5,2V_2O_5,16MoO_3$ wurden 7.8 g NH_4VO_3(4Mol.) und 38.4 g MoO_3 (16 Mol.) in ca. 500 ccm W. unter Erwärmen möglichst vollständig gelöst, 21.35 ccm NH_3 (spez. Gew. 0.956 entspr. 4 Mol.) und 2.37 g H_3PO_4 hinzugefügt. Die klare dunkelbraune Lsg. scheidet jedoch nicht die gewünschte Verb., sondern nach dem Konzentrieren auf dem Wasserbade bei langsamer Kristallisation glänzend hellrote, oktaedrische Kristalle von ϰ) aus. — NH_3 fällt die konz. Lsg. des Salzes nur ganz wenig. KCl gibt erst nach längerer Zeit einen gelblichroten kristallinischen Nd. Toggenburg (a. a. O. S. 37).

			Toggenburg.	
$6(NH_4)_2O$	312	7.48	7.27	7.33
P_2O_5	142	3.41	3.39	3.41
$3V_2O_5$	547	13 12	13.50	13.52
$17MoO_3$	2448	58.72	58.67	58.35
$40H_2O$	720	17.27		
$6(NH_4)_2O,P_2O_5.3V_2O_5,17MoO_3,40H_2O$	4169	100.00		

λ) $2(NH_4)_2O,P_2O_5,5V_2O_5,15MoO_3,32H_2O$. — Bildet sich bei der Einw. von konz. $HgCl_2$-Lsg. auf die gesättigte Lsg. des Salzes $6(NH_4)_2O,P_2O_5,6V_2O_5,12MoO_3,41H_2O$ und Verdunsten der Mischung über konz. H_2SO_4 neben gelblich weißen, glänzenden Nadeln, die durch W. extrahiert werden können. — Rote, glanzlose Kristalle. Jacoby (a. a. O. S. 29).

			Jacoby.
$2(NH_4)_2O$	104	2.59	2.58
P_2O_5	142	3.64	3.69
$5V_2O_5$	912	23.42	23.64 23.60
$15MoO_3$	2160	55.47	55.21
$32H_2O$	576	14.79	14.90
$2(NH_4)_2O,P_2O_5.5V_2O_5,15MoO_3,32H_2O$	3894	99.91	

μ) $8(NH_4)_2O,P_2O_5,8V_2O_5,14MoO_3,50H_2O$. — Gelbes Ammoniumphosphormolybdat mit $P_2O_5 : MoO_3 = 1 : 22$ oder $1 : 24$ löst sich beim Kochen mit einer

Lsg. von NH_4VO_3 langsam auf zu einer tief orangeroten Fl., die nach mehrstündigem Stehen tief rubinrote Kristalle, anscheinend Oktaeder, in reichlicher Menge ausscheidet. — In heißem W. unzersetzt l. und daraus umkristallisierbar. Die Lsg. des Salzes gibt Ndd. mit $BaCl_2$, KBr, $AgNO_3$, $HgNO_3$, $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und $N(CH_3)_3HCl$. GIBBS (*Am. Chem. J.* 5, (1883 bis 1884) 393).

				Gibbs.	
$8(NH_4)_2O$	416	8.42		8.36	
P_2O_5	142	2.89	73.36	3.44	73.49
$8V_2O_5$	1464	29.64		29.51	
$14MoO_3$	2016	40.83		40.54	
$50H_2O$	900	18.22		18.14	
$8(NH_4)_2O,P_2O_5,8V_2O_5,14MoO_3,50H_2O$	4938	100.00			

ν) $7(NH_4)_2O,2P_2O_5,V_2O_5,42MoO_3,42H_2O$. — JACOBY (*Dissertation, Bern* 1900, S. 30) konnte bei einer Wiederholung der Versuche von GIBBS die Verbb. *μ*) und *ξ*) nicht erhalten; bei der Einw. von NH_4VO_3 auf eine Suspension von gelbem Ammoniumphosphormolybdat in h. W. erhielt er vielmehr die Verbindung *ν*. Orangegelbes, kristallinisches, in k. W. sehr schwer l. Pulver, das mit k. W. gewaschen und auf Thon getrocknet wurde. JACOBY.

			Jacoby.	
$7(NH_4)_2O$	364	4.76	4.72	4.69
$2P_2O_5$	284	3.72	3.65	3.62
V_2O_5	182.4	2.39	2.44	2.38
$42MoO_3$	6048	79.23	79.36	79.41
$42H_2O$	756	9.90	9.83	9.90
$7(NH_4)_2O,2P_2O_5,V_2O_5,42MoO_3,42H_2O$	7634.4	100.00	100.00	100.00

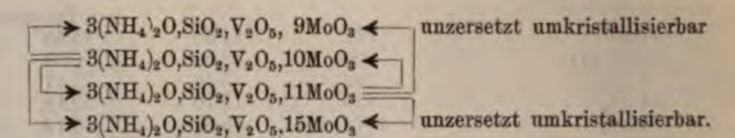
ξ) $7(NH_4)_2O,2P_2O_5,V_2O_5,48MoO_3,30H_2O$. — Wird das Ammoniumphosphormolybdat $5(NH_4)_2O,2P_2O_5,10MoO_3,6H_2O$ und NH_4VO_3 in chlorwasserstoffsaurer Lsg. gekocht, so entsteht ein orangeroter, kristallinischer Nd. — In kaltem W. schwer l.; wird durch h. W. zersetzt. Nicht umkristallisierbar. GIBBS (*Am. Chem. J.* 5, (1883 bis 1884) 392).

			Gibbs.	
$7(NH_4)_2O$	364	4.39	4.32	4.24
$2P_2O_5$	284	3.43	3.71	
V_2O_5	183	2.21	2.17	2.41
$48MoO_3$	6912	83.45	83.23 (Diff.)	
$30H_2O$	540	6.52	6.50	6.51
$7(NH_4)_2O,2P_2O_5,V_2O_5,48MoO_3,30H_2O$	8283	100.00		

b) *Kaliumphosphorvanadinmolybdate.* *α*) $6K_2O,P_2O_5,5V_2O_5,13MoO_3,23H_2O$. — Durch Umsetzung von $6(NH_4)_2O,P_2O_5,4V_2O_5,13MoO_3,37H_2O$ (s. S. 206 a, *β*) mit KCl. — Rote, rhombische Kristalle. In wenig W. mit dunkelbrauner Farbe l. Aus der wss. Lsg. scheiden sich dieselben Produkte wie bei b, *β* aus. TOGGENBURG (a. a. O. S. 36).

			Toggenburg.	
$6K_2O$	564	14.45	13.58	13.81
P_2O_5	142	3.64	3.52	3.67
$5V_2O_5$	912	23.33	23.24	23.42
$13MoO_3$	1872	47.96	48.39	47.93
$23H_2O$	414	10.62		
$6K_2O,P_2O_5,5V_2O_5,13MoO_3,23H_2O$	3904	100.00		

β) $7K_2O,P_2O_5,7V_2O_5,11MoO_3,22H_2O$. — Entsteht aus der analog zusammengesetzten NH_4-Verbindung (s. oben *ϑ* u. *ι*) durch Umsetzung mit KCl. — Schön ziegelrotes, kristallinisches Pulver. — Zersetzt sich beim Kochen mit W. unter Abscheidung eines gelblichweißen Kaliumphosphormolybdates. Die gleichzeitig entstehende braunrote Lsg. gibt beim Verdunsten prachtvolle braunrote, oktaedrische Kristalle. TOGGENBURG (a. a. O. S. 23).



Die vier Ammoinumverbb. geben mit KCl entsprechend zusammengesetzte Kaliumammoniumverbb. (b, α bis δ), in denen $2(NH_4)_2O$ durch $2K_2O$ ersetzt sind. — Ueber Beziehungen der einzelnen Glieder zueinander vgl. FRIEDHEIM u. CASTENDYCK (*Ber.* **33**, (1900) 1612). — (Weiteres über Silicovanadinmolybdate vgl. im Nachtrage).

a) *Ammoniumsilicovanadinmolybdate.* α) $3(NH_4)_2O,SiO_2,V_2O_5,11MoO_3,27H_2O$. — 800 g Ammoniumsilicomolybdat $2(NH_4)_2O,SiO_2,12MoO_3,8H_2O$ (vgl. unter: Molybdän und Silicium, Bd. III, 1) werden in ca. $1^1/_2$ l. W. suspendiert und zu dem auf dem siedenden Wasserbade befindlichen Gemenge in kleinen Anteilen 180 g NH_4VO_3 hinzugefügt. Dann erwärmt man bis zur vollständigen Lsg., dampft bei möglichst niederer Temp. auf ca. 1 l ein und läßt über H_2SO_4 fraktioniert kristallisieren. Man erhält zwei Arten von Kristallisationen, die mechanisch voneinander getrennt werden: glänzend rote, ausgezeichnet ausgebildete, in W. sehr ll. Kristalle und gelb, gelbgrün oder braunrot gefärbte in W. unl. Krusten oder verfilzte Massen. Erstere sind stets ein und dasselbe Ammoniumsilicomolybdat $3(NH_4)_2O,SiO_2,V_2O_5,11MoO_3.27H_2O$, letztere Ammoniumvanadinmolybdate (s. S. 195, 197). — Schön ausgebildete rote, schwach gelbstichige, an trockener Luft verwitternde Kristalle, anscheinend monoklin. D 2.8074. 1 g W. löst bei 18° 0.38086 g des Salzes; D. der Lösung 1.2926. — Verd. wss. Lsgg. werden durch NH_3 zuerst hellgelb gefärbt, dann unter Abscheidung von SiO_2-Hydrat entfärbt. Konz. kalt gesättigte Lsgg. geben bei tropfenweisem Zusatz von NH_3 einen rötlichgelben, pulverigen Nd., während sich aus der überstehenden hellgelben Fl. nach längerem Stehen hellgelbe, große, nadelförmige Kristalle bilden. Verd. H_2SO_4 färbt eine gesättigte Lsg. beim Kochen intensiv rot, während konz. H_2SO_4 unter Abscheidung eines gelben Körpers, der sich beim Kochen mit blutroter Farbe wieder löst, zersetzend wirkt. Verd. HCl zersetzt beim Kochen unter B. eines gelben, kristallinischen Körpers; dabei wird die Farbe der Lsg. hellgelb, schließlich tritt Cl-Entwicklung und Blaufärbung auf. $Pb(NO_3)_2$,$AgNO_3$,$HgNO_3$ erzeugen gelbe, voluminöse Ndd., welche sich beim Stehen in der Mutterlauge in charakteristischer Weise verändern. Mn-, Co-, Ni-, Fe- und Mg-Salze fällen die kalt gesättigte Lsg. nicht. $BaCl_2$ gibt nach längerem Stehen große, rote Kristalle eines Baryumammoniumsilicovanadinmolybdates. KCl verhält sich analog (s. S. 215). — α) läßt sich nicht unzersetzt umkristallisieren; überläßt man die kalt- oder heißgesättigte Lsg. desselben der freiwilligen Verdunstung, so erhält man nacheinander die Verbb. β), γ), δ). FRIEDHEIM u. CASTENDYCK (*Ber.* **33**, (1900) II. 1611), CASTENDYCK (*Dissertation, Bern* **1900**).

			FRIEDHEIM u. CASTENDYCK.
$3(NH_4)_2O$	156.4	6.32	6.18 bis 6.46
SiO_2	60.4	2.43	2.42 „ 2.50
V_2O_5	182.4	7.39	7.22 „ 7.50
$11MoO_3$	1584.0	64.17	63.98 „ 64.41
$27H_2O$	486.4	19.68	
$3(NH_4)_2O,SiO_2,V_2O_5,11MoO_3,27H_2O$	2469.6	99.99	

β) $3(NH_4)_2O,SiO_2,V_2O_5,9MoO_3,20H_2O$. — Bildung s. bei α). — Braunrote Kristalle. D_{18} 2.8020. In W. weniger l. als α). 1 ccm der bei 18° gesättigten Lsg. enthält 0.32016 g des Salzes. D. der Lsg.: 1.213. —

Läßt sich unzersetzt aus k. und h. W. umkristallisieren. — Die wss. Lsg. verhält sich gegen Reagentien wie die Lsg. von α).

γ) $3(NH_4)_2O,SiO_2,V_2O_5,10MoO_3,21H_2O$. — Bildung s. bei α). — D_{18} = 2.8044. 1 ccm der bei 18° gesättigten Lsg. enthält 0.35029 g des Salzes; D. der Lsg. 1.25275. — Gegen Reagentien verhält sich die wss. Lsg. im allgemeinen wie die von α) und β). — Läßt sich nicht unzersetzt umkristallisieren; beim Verdunsten der Lsg. erhält man Kristalle von β), α) und δ).

δ) $3(NH_4)_2O,SiO_2,V_2O_5,15MoO_3,24H_2O$. — Bildung s. unter α) und γ). — Schön ausgebildete, braunrote Kristalle, D_{18} = 2.8162. Von den Ammoniumsilicovanadinmolybdaten das leichtest lösliche. 1 ccm der bei 18° gesättigten Lsg. enthält 0.48997 g des Salzes; D. der Lsg. 1.43761. Unzersetzt aus k. und h. W. umkristallisierbar. — Die wss. Lsg. verhält sich gegen Reagentien den Verbb. α) bis γ) fast gleich. FRIEDHEIM u. CASTENDYCK.

		FRIEDHEIM u. CASTENDYCK.			FRIEDHEIM u. CASTENDYCK.
	β	(Mittel)		γ	(Mittel)
$3(NH_4)_2O$	7.59	7.42	$3(NH_4)_2O$	7.03	6.93
SiO_2	2.92	2.95	SiO_2	2.70	2.73
V_2O_5	8.87	8.84	V_2O_5	8.23	8.27
$9MoO_3$	63.08	63.28	$10MoO_3$	64.97	65.01
$20H_2O$	17.54		$21H_2O$	17.07	
$3(NH_4)_2O,SiO_2,V_2O_5,9MoO_3,20H_2O$	100.00		$3(NH_4)_2O,SiO_2,V_2O_5,10MoO_3,21H_2O$	100.00	

		FRIEDHEIM u. CASTENDYCK.
	δ	(Mittel)
$3(NH_4)_2O$	5.21	5.18
SiO_2	2.00	2.12
V_2O_5	6.09	6.08
$15MoO_3$	72.23	72.05
$24H_2O$	14.47	
$3(NH_4)_2O,SiO_2,V_2O_5,15MoO_3,24H_2O$	100.00	

b) *Kaliumammoniumsilicovanadinmolybdate.* — Versetzt man die k. gesättigten Lösungen der Ammoniumsilicovanadinmolybdate mit einer k. gesättigten Lsg. von KCl, so entstehen entweder sofort oder nach kurzem Rühren, grobkristallinische, gelbrote Fällungen; sie werden abgesaugt, mit eiskaltem W. gewaschen und sofort analysiert, da sie leicht verwittern. FRIEDHEIM u. CASTENDYCK.

α) $2K_2O,(NH_4)_2O,SiO_2,V_2O_5,9MoO_3,19H_2O$. — Gelbroter, grobkristallinischer Nd., verwittert an trockener Luft und ist in viel W. l. D_{18} 2.8648. D. der bei 18° gesättigten Lsg. 1.17031. 1 ccm derselben enthält 0.2402 g wasserhaltige Substanz.

β) $2K_2O,(NH_4)_2O,SiO_2,V_2O_5,10MoO_3,15H_2O$. — Gleichfalls gelbrot und in viel W. l. Aus der Lsg. scheiden sich große, K und NH_4 enthaltende Kristalle aus. D_{18} 2.8682. D. der bei 18° gesättigten Lsg. 1.19184. 1 ccm derselben enthält 0.2595 g wasserhaltiges Salz.

γ) $2K_2O,(NH_4)_2O,SiO_2,V_2O_5,11MoO_3,12H_2O$. — Gelbrot, grobkristallinisch, verwittert an der Luft sehr schnell. D_{18} 2.8704, D. der bei 18° gesättigten Lsg. 1.21378. 1 ccm derselben enthält 0.27914 g wasserhaltige Substanz. Aus der gesättigten Lsg. scheiden sich sehr große K und NH_4 enthaltende Kristalle aus.

δ) 1.8 K_2O, 1.2 $(NH_4)_2O,SiO_2,V_2O_5,15MoO_3,14H_2O$. — Gelbrot, in viel W. l. Aus der Lsg. kristallisiert ein K und NH_4 enthaltender Körper aus. D_{18} 2.8803.

	α	CASTENDYCK.
$2K_2O$	8.86	8.98
$(NH_4)_2O$	2.45	2.54
SiO_2	2.83	2.93
V_2O_5	8.60	8.61
$9MoO_3$	61.12	61.31
$19H_2O$	16.13	
$2K_2O,(NH_4)_2O,SiO_2,V_2O_5,9MoO_3,19H_2O$	99.99	

	CASTENDYCK. β	
$2K_2O$	8.57	8.72
$(NH_4)_2O$	2.37	2.44
SiO_2	2.73	2.81
V_2O_5	8.32	8.28
$10MoO_3$	65.68	66.00
$15H_2O$	12.31	
$2K_2O,(NH_4)_2O,SiO_2,V_2O_5,10MoO_3,15H_2O$	99.98	

	γ	CASTENDYCK.
$2K_2O$	8.24	8.40
$(NH_4)_2O$	2.28	2.25
SiO_2	2.63	2.72
V_2O_5	7.99	8.12
$11MoO_3$	69.40	68.97
$12H_2O$	9.46	
$2K_2O,(NH_4)_2O,SiO_2,V_2O_5,11MoO_3,12H_2O$	100.00	

	CASTENDYCK. δ	
$1.8K_2O$	5.87	6.02
$1.2(NH_4)_2O$	2.16	2.24
SiO_2	2.08	2.02
V_2O_5	6.32	6.40
$15MoO_3$	74.84	74.27
$14H_2O$	8.73	
$1.8K_2O,1.2(NH_4)_2O,SiO_2,V_2O_5,15MoO_3,14H_2O$	100.00	

Vanadin und Uran.

Uranylvanadat. — Uranylsalze werden sowohl durch Kaliumvanadat als durch -divanadat blaß zitronengelb gefällt. BERZELIUS. — Vanadyluranat ist in Essigsäure unlöslich, daher läßt sich Vanadin und Chrom in essigsaurer Lsg. durch Uranylnitrat trennen. (Nähere Angaben über die Zusammensetzung des dabei entstehenden Uranylvanadates fehlen.) v. KLECKI (*Analyt. Chemie des Vanadins, Hamburg* 1894 [Leop. Voss]).

Ueber den Vanadingehalt des Uranpecherzes s. ds. Bd. S. 59; ferner s. bei Carnotit (ds. Bd. S. 56).

W. Prandtl.

MANGAN.

Grundlegende Arbeiten über Mangan:

SCHEELE. *Opusc.* **1**, 227; *Crell N. Entd.* **1**, 112 u. 140.
HJELM. *Crell Ann.* **1**, (1787) 158 u. 446.
BERGMAN *Opusc.* **2**, 201.
JOHN. *N. Gehl.* **3**, 452; **4**, 436.
BERZELIUS. *Oxyde des Mangans. Schw.* **7**, 76; *Ann. Chim. Phys.* **5**, (1817) 149; *N. Tr.* **2**, 2, 359.
ERZELIUS u. ARFVEDSON. *Ann. Chim. Phys.* **6**, (1817) 204.
RFVEDSON. *Oxyde des Mangans. Schw.* **42**, 202; *Schwefelmangan. Pogg.* **1**, (1824) 50.
HEVREUL. *Miner. Chamäleon. Ann. Chim. Phys.* **4**, (1817) 42; *Schw.* **20**, 324; *N. Tr.* **2**, 1, 188.
HEVILLOT u. EDWARDS. *Miner. Chamäleon. Ann. Chim. Phys.* **4**, (1817) 287; *Schw.* **20**, 332; *N. Tr.* 2, 1, 199; *Ann. Chim. Phys.* **8**, (1818) 337; *N. Tr.* **3**, 2, 113.
ERTHIER. *Oxyde des Mangans. Ann. Chim. Phys.* **20**, (1822) 187.
ORCHHAMMER. *Mangan- und Uebermangansäure, Manganoxyde und -salze. De mangano.* Hafnia, 1820; *Ann. Phil.* **16**, (1820) 130; *N. Tr.* **6**, 1, 277; *Ann. Phil.* **17**, (1821) 50.
ROMHERZ. *Uebermangansäure. Schw.* **41**, 257; *Pogg.* **31**, (1834) 677; *Mangansalze. Schw.* **44**, 327.
URNER. *Oxyde des Mangans. Edinb. J. of Sc.* 4; *Phil. Mag. Ann.* **4**, (1814) 22 u. 96; *Kastn. Arch.* **14**, 359 u. 424; Ausz. *Schw.* **56**, 166; *Pogg.* **14**, (1828) 211.
ANDES. *Mangansalze. Pogg.* **20**, (1830) 556.
ITSCHERLICH. *Mangansäure und Uebermangansäure. Pogg.* **25**, (1832) 287; *Schw.* **65**, 62.
ACHMANN. *Zeitschr. Phys. Math* **4**, (1859) 312; **6**, (1861) 172; Ausz. *Schw.* **55**, 72.
ICHOFF. *Uebermangansäure. Berlin,* 1861 (*Götting. Dissert.*); *J. prakt. Chem.* **81**, 29; *J. B.* **1860**, 167.

Braunsteinmetall, Magnesium, Manganum, Manganèse.

Uebersicht. — A. *Geschichte*, S. 216. — B. *Vorkommen*, S. 216. — C. *Aufarbeitung und ufbereitung der Manganerze*, S. 220. — D. *Darstellung des Metalls*, S. 220. — E. *Verhren, die nicht ganz reines Metall ergeben*, S. 222. — F. *Physikalische Eigenschaften*, 223. — G. *Chemisches Verhalten*, S. 225. — H. *Atomgewicht*, S. 227. — J. *Allgemeines er die Verbindungen des Mn.* a) Wertigkeit und Verbindungsformen, S. 228. — Spektrum, S. 229. — c) Allgemeines, S. 229. — d) Physiologisches Verhalten, S. 229. — *Verwendung des Mangans und der Manganverbindungen*, S. 230. — L. *Analytisches*, 230. —

A. *Geschichte.* — Der schon längere Zeit zum Entfärben des Glases gebrauchte raunstein (*Magnesia nigra*, wegen Aehnlichkeit mit dem Magnete) wurde früher zu den senerzen gezählt. Durch die Versuche von POTT, 1740, KAIM u. WINTERL, 1770, und von HEELE und BERGMAN, 1774, wurde die Verschiedenheit von Eisen und die Eigentümlichit des im Braunstein enthaltenen Metalls erwiesen. welches dann JOHN zuerst isolierte. HEVILLOT u. EDWARDS zeigten 1818, daß das schon lange bekannte *Chamaeleon minerale* ne besondere Säure des Mangans enthält. FORCHHAMMER unterschied 1820 zwei Säuren s Mangans, eine Ansicht, die durch MITSCHERLICH 1832 ihre volle Bestätigung erhielt.

B. *Vorkommen.* — Sehr verbreitet als Mangandioxyd (*Pyrolusit*), auch in verschiedenen mengen oder Verbindungen von Mangandioxyd mit Manganooxyd, welche gewöhnlich ch andere Metalloxyde und Wasser (*Psilomelan; Wad*) enthalten. Ferner als Manganodroxyd (*Manganit*), Manganooxyd, Manganomanganioxyd, Manganioxyd; als Manganobonat für sich und mit isomorphen Karbonaten gemischt; als Manganophosphat für sich ddingit) und in verschiedenen Doppelsalzen (vgl. Bd. IV, Eisen und Mangan); ferner

Dana u. Brush (*Z. Kryst.* **2**, 259: *J. B.* **1878**, 1230); als Manganmono- und -disulfid, als Manganosulfat für sich und mit Magnesium- und Aluminiumsulfat; als Manganosilicat für sich und in Doppelsalzen (vgl. Bd. IV, Eisen und Mangan (und Wolfram); als titans., tantals und wolframs. Manganooxyd in Doppelsalzen (vgl. bei Tantal Bd. V und bei Eisen, Mangan und Wolfram Bd. IV); als Arsenmangan; als Manganarsenat; als Mangandioxyd-Zinkoxyd (*Chalkophanit*), Moore (*Amer. Chem.* **6**, 1; *J. B.* **1875**, 1209); als Mangandioxyd-Kobaltoxydul (vgl. Bd. IV, Mangan und Kobalt); als Mangandioxyd-Cuprioxyd (vgl. Bd. IV, Mangan und Kupfer).

Die Namen und Formeln der wichtigsten Mineralien, welche Mn als **wesentlichen** Bestandteil enthalten, sind die folgenden: Manganblende (Alabandin), MnS; Erythrozincit, (Zn,Mn)S; Mangankies (Hauerit) MnS_2; Polianit, Pyrolusit, oder Weichmanganerz (Braunstein) MnO_2; Manganosit, MnO; Manganit, MnO.OH; Pyrochroit, $Mn(OH)_2$; Manganbrucit, $(Mg)Mn)(OH)_2$; Scacchit, $MnCl_2$; Manganspat, $MnCO_3$ oder $(Mn,Ca,Fe,Mg)CO_3$ (Manganocalcit) oder $(Mn,Fe)CO_3$; Oligonspath, $(Mn,Fe)CO_3$; Braunit, MnO_4Mn; Hausmannit, MnO_4Mn_2; Chalkophanit, $Mn_2O_7(Zn,Mn)H_4$; Lepidophäit, $(MnO_4)_5CuMnH_{16}$; Wad (Manganschaum, Groroilith) Hartmanganerz, (Psilomelan), Lithiophorit (Kakochlor), Kobaltmanganerz, Rabdionit, Mangankupfererz, Kupferschwärze, u. a. m., sämtlich manganigsaure Salze; Hübnerit, $MnWO_4$; Wolframit, $(Mn,Fe)WO_4$; Szmikit, $MnSO_4,H_2O$; Mallardit, $MnSO_4,7H_2O$; Luckit, $(Fe,Mn)SO_4,7H_2O$; Fauserit, $(Mg,Mn)SO_4,7H_2O$; Bosjemanit und Apjohnit (Manganalaun), Dietrichit, enthalten Al, Mg, Zn, Fe, Mn als Sulfate und $22H_2O$; Dysluit, $(Zn,Mn)Al,Fe)((O_2)_2$; Franklinit, $(Fe,Mn,Zn)(FeO_2)_2$; Manganspinell, $(Mn,Mg)((Fe,Mn)O_2)_2$; Jacobsit, $Mn((Fe,Mn)O_2)_2$; Manganomagnetit, $(Mn,Fe)((Fe,Mn)O_2)_2$; Sussexit, $(Mn,Mg,Zn)(BO_2).OH$; Berzeliit, $(Ca,Mg,Mn,Na_2)(AsO_4)$; Triphylin und Lithiophilit, $Li(Mn,Fe)PO_4$; Atopit, $(Ca,Na_2,Fe,Mn)Sb_2O_7$; Manganotantalit, $(Mn,Fe)((Ta\,Nb)O_3)_2$; Triplit, $(Fe,Mn)((Fe,Mn)Fl)PO_4$; Triploidit, $(Mn,Fe)((Mn,Fe)OH)PO_4$; Sarkinit, $Mn(Mn.OH)AsO_4$; Kalktriplit; Arseniopleit, $(Mn,Fe)_2(Mn,Ca,Pb,Mg)_3(Mn)OH)AsO_4)_6$; Manganostibiit, $Mn_2(Mn_8O_7)((Sb,As)O_4)_2$; Hämatostibiit, $(Mn,Fe)_2((Mn,Fe)_8O_7)(SbO_4)_2$; Allaktit, $4Mn(OH)_2.Mn_3(AsO_4)_2$; Flinkit, $2Mn(OH)_2.MnAsO_4$; Synadelphit, $5Mn(OH)_2.2(Mn,Al)AsO_4$; Hämatolit (Diadelphit), $4Mn(OH)_2.(Al,Mn)AsO_4$; Fillowit, $(Mn,Fe,Na_2,Ca)_3(PO_4)_2,{}^1/_3H_2O$; Dickinsonit, $(Mn,Ca,Fe,Na_2)_3(PO_4)_2{}^3/_4H_2O$; Fairfieldit, $(Ca,Mn,Fe)_3(PO_4)_2,2H_2O$; Brandtit, $MnCa_2(AsO_4)_2,2H_2O$; Reddingit, $(Mn,Fe)_3(PO_4)_2,3H_2O$; Hureaulit, $(Mn,Fe)_5H_2(PO_4)_4,4H_2O$; Hämafibrit, $(Mn.OH)_3AsO_4,H_2O$; Chondroarsenit, $(Mn.OH)_4(Mn,Ca,Mg)(AsO_4)_2,{}^1/_2H_2O$; Eosphorit, $(Mn,Fe)Al(OH_2PO_4),H_2O$; Childrenit, $(Fe,Mn,Ca)Al(OH)_2PO_4,H_2O$; Karpholit, $Al_2(OH)_4Mn(SiO_3)_2$; Kentrolith, $(MnO_2Pb_2)Si_2O_7$; Ardennit (Dewalquit), $Al_{10}V_2Mn_{10}H_{10}Si_{10}O_{55}$; Långbanit, ein Manganeisen-Antimonsäuresilikat; Helvin, $(Mn,Be,Fe)_7S(SiO_4)_3$; Danalith, $(Fe,Zn,Be,Mg)_7S(SiO_4)_3$; Manganepidot (Piemontit) $(Mn,Al)_2(Al.OH)Ca_2(SiO_4)_3$; Thulit, ein manganhaltiger Orthit; Hortonolith $(Fe,Mg,Mn)_2SiO_4$; Röpperit (Stirlingit) $(Fe,Mn,Zn,Mg)SiO_4$; Knebelit, $(Mn,Fe)_2SiO_4$; Tephroit, Mn_2SiO_4, Hydrotephroit, eine magnesiahaltige und W. enthaltende Varietät des Tephroits; Igelströmit, ein besonders eisenreicher Knebelit; Troostit, $(Zn,Mn,Fe,Mg)SiO_4$; Mangangranat (Spessartin) $(Al,Fe)_2(Fe,Mn)_3(SiO_4)_3$; Polyadelphit, ein Kalkeisengranat, in welchem ein Teil des Ca durch Mn ersetzt ist; Partschin, eine dimorphe Modifikation des Mangangranats; Harstingit, $Al_4(Ca,Mn,Mg)_{12}(H,Na,K)_7(SiO_4)_1V$; Friedelit, $Mn_4(MnCl)H_7(SiO_4)_4$; Pyrosmalith, $(Fe,Mn)_4((Fe,Mn)Cl)H_7(SiO_4)_4$; Ekmanit, dem Pyrosmalith sehr nahestehend; Manganophyll, ein Biotit, in dem Mn einen Teil des Mg vertritt; Davreuxit, ein Mg-Mn-Glimmer; Karyopilit, $Mn_4H_6Si_3O_{13}$; Astrophyllit, $(Fe,Mn,Ca,Mg)_5SK,Na)_2H_4(Si,Ti,Zr)_7O_{22}$; Salmit, ein Chloritoid, in welchem ein Teil des Fe durch Mn ersetzt ist; Masonit, $(Fe,Mn)_3Al_4H_6Si_6O_{24}$; Venasquit, $Al_2FeH_2Si_3O_{11}$; Schefferit, $(Mg,Fe)(Ca,Mn)SiO_3)_2$; Jeffersonit, $(Mg,Fe,Zn)(Ca,Mn)(SiO_3)_2$; Låvenit, $(Mn,Ca,Fe)(SiO_3)_2(ZrO.Fl)Na$; Manganhedenbergit, ein $MnSiO_3$ enthaltender Kalkeisenaugit; Rhodonit (Pajsbergit, Bustamit), $MnSiO_3$ oder $(Mn,Ca)SiO_3$; Fowlerit, $(Mn,Fe,Ca,Zn,Mg)SiO_3$; Babingtonit, $(Ca,Fe,Mn)SiO_3$; Mangankiesel, ein Rhodonit, der mit SiO_2 oder Manganspat gemengt ist; Hydrorhodonit, ein durch Wasseraufnahme veränderter Rhodonit; Klipsteinit, ein Gemenge von Rhodonit und Wad; Richterit, $(SiO_4)_2(Mg,Fe,Mn)_3Ca(SiO_3)_2$; $(SiO_3)_2Na_2(Al,Fe)_2(SiO_3)_2$; Silfbergit, $(Fe,Mn,Mg,Ca)SiO_3$; Aenigmatit, $(Si,Ti)_4O_{12}(Na_2,K_2,Fe)_4$; $Si_4O_{12}Al_2Na_2$; $Si_4O_{12}(Fe,Mn,Mg)Ca$; Inesit (Rhodotilit), $(Mn,Ca)(Mn.OH)_2Si_3O_8,H_2O$; Penwithit, $MnSiO_3,2H_2O$; Polyhydrit, $(Fe,Al)_2(Ca,Mn,Mg)SiO_3)_4,6H_2O$. Nach Groth, (*Tabellar. Uebersicht der Mineralien*, IV. Auflage, 1898).

Als meist vorhandener **Nebenbestandteil** in Form isomorpher Mischungen findet sich Mangan in folgenden Mineralien: Zinkblende $(Zn,Fe,Mn,Cd)S$; Rotzinkerz $(Zn,Mn)O$; Eisenzinkspat $(Zn,Fe,Mn,Mg,Ca)CO_3$; Botryogen $(Fe.OH)_4(Mg,Fe,Mn,Ca)_5(SO_4)_9,36H_2O$; Monimolit, $(Pb,Fe,Mn)_3(SbO_4)_2$; Karyinit, $(Mn,Ca,Pb,Mg)_3,(AsO_4)_2$; Ottrelith, $(Al,Fe)_2(Fe,Mn,Ca,Mg)H_2Si_2O_9$; Ganomalith, $Pb_3(Ca,Mn)_2Si_3O_{11}$; Sphenoklas, $(Ca,Mg,Fe,Mn)_6Si_6O_2,Al_2$. Nach Groth.

Außerdem in **kleiner Menge**, oft als färbendes Prinzip in sehr vielen Silikaten und wohl in allen Eisenerzen. Nächst dem Eisen am häufigsten in Gesteinen, Forchhammer (*Pogg.* **95**, (1855) 60). In fast allen vulkanischen und metamorphischen Gesteinen, Wells (*Americ. J. Sci.* (*Sill.*) [2] **13**, 9; *J. B.* **1852**, 378, 931); auch in vielen Kalksteinen, Chapman (*Phil. Mag.* [4] **3**, 144; *J. B.* **1852**, 378); selbst im weißen Marmor, Crum (*Ann.* **60**, 219). Vgl. auch A. Vogel (*N. Rep. Pharm.* **19**, 423; *J. B.* **1870**, 994). Nach Dieulafait sehr vielfac

ten, wogegen es in Kalken sehr häufig vollkommen fehlt. (*Compt. rend.* **96**, 5). In vielen Marmorsorten und Cipollinen. Dieulafait (*Compt. rend.* **98**, (1884) In dem Absatz, welcher sich durch langes Stehenlassen der Wasser der ver-en Meere bildet, daher auch in der Kreide viel stärker vertreten, als im Marmor. it (*Compt. rend.* **96**, 718; *J. B.* **1883**, 1826). In Chromiten und Magnetiten, in ren zu 1.08 bis 1.53 %, Raab (*Jahrb. Min.* **1871**, 517; *J. B.* **1871**, 1129). Auch Sorten Graphit und Jod. Böttger (*Jahrb. d. phys. Ver. zu Frankf. a. M.* f. **1855** 27; *C-B.* **1857**, 635). In der Asche des Aetna, Riccardi (*Compt. rend.* **94**, (1882), . Oefters in Meteorsteinen.

Meerwasser, Forchhammer (*Proc. Roy. Soc. Edinb.* **2**, Nr. 38, 303; *J. B.* **1850**, 621), in dem daraus abgeschiedenen Ferrioxyd aufzufinden, Forchhammer (*Om Sörandets ele. Kopenhagen*, **1859**, 13) vgl. auch oben, Dieulafait; es scheidet sich am Boden etionen aus, welche zuweilen vorwiegend aus Manganoxyden bestehen. Buchanan y. Soc. **24**, 593; *J. B.* **1876**, 1294). Konkretionen im Schlamm des Meeresgrundes Fyne, Schottland, enthielten einen Mangankern, der von Schalenfragmenten und Thon umgeben war. Die Kerne wogen im Durchschnitt etwa ½ g und enthielten MnO_2, während der umgebende Schlamm nur 0.71 % MnO enthielt. Aehnliche en im Stillen Ozean enthielten gleichfalls bis 32 % MnO_2. Bildet auch Material nröhren. Enthielt stets Co und Ni, das schottische Vorkommen auch Cu. Buchanan ews **44**, 253; *J. B.* **1881**, 1441); auch Gümbel (*J. B.* **1878**, 1293). — In vielen ässern, besonders in den eisenhaltigen; siehe Lersch (*dessen Hydro-Chemie*; Berlin,). In Acqua delle piazzuole des Arnotals fand Bechi (*Ber.* **5**, (1872) 292) 0.146 g $MnSO_4$ ine aus den Bächen und Flüssen Neu-Englands sich abscheidende, die Gerölle ver-Substanz ist Mangandioxyd. Wells (*a. a. O.*). Auch vielfach in den Brunnen-les Flachlandes. Diejenigen Hannovers setzen beim Stehen an der Luft schwarze von Mangandioxydhydrat ab, das sich auch in den Brunnen zuweilen als schwarzes setzt. Kraut. — In einer Soolquelle aus Texas fand Novy (*C.-B.* **1888**, 193), ng Mn, in einer Quelle von Excelsior Springs, Kansas, fand Mason (*Chem. News J. B.* **1890**, 2670 in 1.0 0.000 T. W. 9.41 T. $MnCO_3$. In der Tropfquelle zu rough, Yorkshire, 0.06 mg im l. Buwell (*J. Chem. Soc.* **69/70**, 536; *J. B.* **1897**, Schlamm von Wasserleitungsröhren enthielt 45.20 % Mn_2O_3 und zeigte ähnliche nsetzung wie das Mineral Wad. Bailey (*J. Americ. Chem. Soc.* **26**, 714; *C-B.* 569; auch Materne (*Bull. soc. chim. Belg.* **18**, 363; *C.-B.* **1905**, I. 1040). v. Raumer *Chem.* **42**, 590, 602; *C.-B.* **1903**, II. 1142). Ueber Vorkommen in Wasserleitungs-Raumer (*Z. anal. Chem.* **42**, 590; *J. B.* **1903**, 302; über massenhaftes Vorkommen Woy (*Z. öffentl. Chem.* **12**, 121; *C.-B.* **1906**, I. 1707).

Meerespflanzen; so enthält die Asche von Zostera marina etwa 4 % Mn_3O_4, Forch-*Om Sövandets Bestanddele*, Kopenhagen, **1859**, 13); die Padina pavonia 8.19 % Mn icht der getrockneten Pflanze, Forchhammer (*Pogg* **95**, (1855) 60). Die dunkelbraune r in einem Teich bei Unterbürg, ¾ Stunden westlich von Nürnberg, wachsenden tans ist reich an Mangan (und Eisen), welches sich in der (Rein-)Asche der im mmelten Pflanze zu 7.57 %, der im Juni gesammelten zu 14.7 %, der Fruchtschalen Mn_3O_4 findet, während das Teichwasser im l 0.12 mg Mn_3O_4 enthält. v. Gorup-(*Ann.* **100**, 106; **118**, 220; *J. B.* **1861**, 751). Auffallend reich an Mn sind Cingi-Trapa natans und Trapa bicornis. Flückiger (*Trans. Pharm. J.* [3] **16**, (1886) 621). ialsaft der Fichte findet sich Mn als Oxalat. Kachler (*Monatsh.* **7**, (1886) 410). sehr vielen anderen Pflanzenaschen, besonders als phosphors. Salz. Campani (*Gazz.* . **1876**, 464; *J. B.* **1876**, 1000). In Buchen-, Buxbaum- und Korkholz, Böttger In der Asche des Lancaster Weizens zu 0.027 % Mn, Bunnington (*Proc. Americ.* c. **2**, 141; *Arch. Pharm.* [3] **14**, 564); in Bucheckern von verschiedenen Standorten, (*Chem. News* **23**, 155; *C.-B.* **1871**, 360). Im Holz der Bäume findet es sich mit verbunden. Guérin (*Compt. rend.* **125**, 311; *J. B.* **1897**, 2807); nach Bertrand *chim.* [3] **17**, 619, 753; *Compt. rend.* **124**, 1032, 1355; *J. B.* **1897**, 2807; *C.-B.* 177), wirkt es als Sauerstoffüberträger in den Oxydasen und ist überhaupt das Prinzip derselben; in der Asche der Laccase finden sich 2.5 % Mn. In Wein-rschiedener Länder im l 0.0001 bis 0.0020 g Mn. Maumené (*Compt. rend.* **98**, 5, 1056; *Bull. soc. chim.* [2] **41**, 451); Roesler (*C.-B.* **1885**, 286) fand in Wein-3 bis 0.8 % Mn. Besonders reichlich in der Asche des Heidelbeerweines, Medicus *anal. Chem.* **1885**, 60). In Weinrückständen antiker Gefäße, Alessi (*C.-B.* **1902**, . (Nach Hilger läßt sich aus einem Mn-Gehalt der Weinasche auf einen Zusatz delbeersaft schließen. (*C.-B.* **1881**, II. 200; *Z. Oesterr. Apoth.* **43**, 268)). Spuren-der Rübenasche. v. Lippmann (*Ber.* **21**, (1888) 3482; *Ber.* **30**, (1897) 3037). In der Asche ischer Kaffeebohnen fand Stein (*Chem. Ztg.* **12**, 446; *J. B.* **1888**, 2552) 0.0279 % Mn. lättern. Böttger (*a. a. O.*); Matsugota (*Le Japan à l'expos. univers.* 1878). Im 2 bis 0.065 %. Domergue u. Nicolas (*J. Pharm. Chim.* [5] **25**, 302; *C.-B.* **1892**, Nach Maumené (*Bull. soc. chim.* [2] **42**, (1884) 305; *Compt. rend.* **98**, (1884) 1416) in

nennenswerter Menge in den Kartoffeln, Weizen, Roggen, Gerste, Reis, Sauerampfer, Bohnen, Zuckerrüben, Mohrrüben, Linsen, Erbsen, Spargeln, in verschiedenen Obstsorten, Futterkräutern, Kakao, Kaffee, Tee (0.5 %), Tabak und in den Meerespflanzen; auch nicht spurenweise in den Citronen, Orangen, Zwiebeln, Knoblauch. Wohl dagegen in den Pomeranzenkernen. — Ueber Verbreitung in den Pflanzen auch Balland (*Compt. rend.* **125**, 429; *C.-B.* **1897**, II. 906); Guérin (*Compt. rend.* **125**, 311; *C.-B.* **1897**, II. 897); Bertrand u. Villers (*Compt. rend.* **122**, 1134; **124**, 1032, 1349, 1355; *C.-B.* **1896**, II. 93; **1897**, II. 47, 177); Trillat (*Compt. rend.* **136**, 1205; *C.-B.* **1903**, II, 68).

Im tierischen Körper in geringer Menge. In den Meertieren ist das Mangan sehr zurückgedrängt. Forchhammer. Im menschlichen Blut, Cottereau (*J. chim. méd.* [3] **5**, 179; *J. B.* **1849**, 530), und in der Leber, jedoch nur zufällig, Béchamp (*Compt. rend.* **49**, 895; *J. B.* **1859**, 617); normal im Blut des Menschen, Burin de Buisson (*Sur l'exist. du manganèse dans le sang humain.* Lyon 1852; *J. B.* **1852**, 377), und reichlicher in der Milch von Menschen und Haustieren, Pollacci (*N. Ciment.* [2] **4**, 41; *Naturforscher* **4**, 122); Maumené fand im menschlichen Blute kein Mn, im Urin sehr wenig, in den Knochen zweifelhafte Spuren, in den Haaren merkliche Spuren, am meisten in den Fäces. Im menschlichen Kot. Oefele (*Pharm. Centralh.* **46**, 683; *C.-B.* **1905**, II. 906). Im normalen menschlichen Harn, Horsford (*Americ. J. sci* (*Sill.*) [2] **11**, 259; *J. B.* **1851**, 602). Im Serum, besonders aber in den Blutkörperchen des Ochsen, Campani (*Gazz. chim. ital.* **1872**, 469; *Ber.* **5**, (1872) 287). Im Schweiß der Schafe. Maumené.

Mangan findet sich häufig im käuflichen $KClO_3$, Böttger, zuweilen in dem übrigens sehr reinen blättrigen technischen Aetznatron, fast immer in der Mennige, in allen käuflichen Eisensalzen (selbst im sublimierten $FeCl_3$), jedoch nicht im Eisenammoniakalaun. Volhard (*Ann.* **198**, (1879) 318). Zuweilen im käufl. $BaCO_3$. (*Z. anal. Chem.* **1890**, 20; *J. B.* **1890**, 2687). — Kaliummanganat fand sich in einem niedergebrannten Hochofens. Platz (*Dingl.* **253**, (1884) 204). — In der Sonne, Cornu (*Compt. rend.* **86**, (1878) 315, 530).

Nach Clarke's Berechnung (*Chem. News* **61**; *J. B.* **1890**, 414) enthält die zehn Meilen dicke Oberflächenrinde der Erde 0.08 % Mn, mit Einrechnung des Ozeans und der Lufthülle 0.07 %.

C. *Aufbereitung und Verarbeitung der Manganerze.* — 1. Die Aufbereitung ist meistenteils eine mechanische, vgl. bes. Muspratt (*Technische Chemie* **1896**, Band V, 1099). — 2. Erze von geringem Mn-Gehalt kann man durch Behandeln mit H_2O-haltigem $MgCl_2$ oder Magnesiumoxychlorid chlorieren oder in der Hitze mit gasförm. oder wässr. HCl behandeln, worauf man durch W. $MnCl_2$ ausziehen kann; dies wird durch MgO oder nach dem Eindampfen und Schmelzen mit Wasserdampf in Manganoxyde verwandelt. Heinzerling u. Staden (*D. R.-P.* 50145 (1890)). Das Verfahren mit HCl verdient vor dem mit $MgCl_2$ den Vorzug, weil das entstehende MgO nutzlos ist, während die HCl zu $^2/_3$ wieder nutzbar gemacht werden kann. Diehl (*Chem. Ztg.* **14**, 668). Bei eisenreichen Mn-Erzen empfiehlt sich ein Aufschluß mit SO_2, wobei $MnSO_4$ entsteht, das durch Umsatz mit $CaCl_2$ oder $MgCl_2$ in Chlorid übergeführt wird. Heinzerling u. Staden (*D. R.-P.* 56397 (1891)). — 3. Schließt man die Erze, statt wie früher üblich, mit Kalk, durch Rösten mit Eisenoxyd und Alkalikarbonat auf, so wird der unverwertbare Rückstand auf das geringste Maß zurückgeführt, da die Bildung von Kalk-Manganverbb. unterbleibt. Deutsche Solvay-Werke (*D. R.-P.* 82980; *C.-B.* **1895**, 99, 1061). — 4. Man bereitet einen Meiler aus Schwefelkies und Mangangraupen, besonders aus Kieselmangan, und laugt denselben nach dem Abbrennen mit W. aus. Oder man drückt SO_2 aus Röstöfen in gemahlenes Mn-Erz. Staaden (*Dingl.* **264**, 614; *J. B.* **1887**, 2561). — 5. Man calciniert ein Gemenge von Spateisenstein und Zinkblende unter Luftabschluß bei Rotglut, leitet dann einen Luftstrom über die M., und laugt dieselbe mit W. aus, wobei $MnSO_4$ neben $ZnSO_4$ in Lsg. geht. A. G. Friedrichssegen (*D. R.-P.* 35836; *Ber.* **19**, (1886) 632).

D. *Darstellung des Metalls.* 1. *Aus $MnCl_2$ oder $MnFl_2$ durch Reduktion mit Natrium bei hoher Temp.* — a) Man leitet analog der Darst. des Chroms Natriumdampf über glühendes $MnCl_2$. Fremy (*Compt. rend.* **44**, 632; *J. B.* **1857**, 201). Deville's Bemerkung zu diesem Verfahren siehe bei Chrom. — b) Man schichtet in einem hessischen Tiegel 2 T. bei 100° getrocknetes $MnFl_2$ (oder eines zusammengeschmolzenen Gemenges von trocknem $MnCl_2$ und Flußspat zu gleichen Teilen) in gepulvertem Zustande und in kleinen Anteilen mit dünnen Natriumscheiben, drückt das Ganze zusammen, bedeckt mit geschmolzenem und zerriebenem NaCl und schließlich mit erbsengroßen Stücken NaCl oder Flußspat, erhitzt den geschlossenen Tiegel bis zur Reduktion, welche sich durch lebhaftes Zischen und gelbe Flammen kund gibt, dann etwa eine Viertelstunde zur anfangenden Weißglut, verschließt den Ofen

und läßt erkalten. Das Metall findet sich gewöhnlich völlig zusammengeschmolzen auf dem Boden des Tiegels. Sonst werden die Körner gepulvert und mit 2 T. NaCl bei Weißglut umgeschmolzen. BRUNNER (*Pogg.* **101**, 264; *J. B.* **1857**, 201; *Dingl.* **146**, 44; *J. B.* **1857**, 203). Das so erhaltene Mangan enthält Silicium (gef. 1.6 bis 6.8 %), von dem es am besten durch Umschmelzen der gröblich gepulverten Stücke mit 2 T. trockenem, mit 1 % $KClO_3$ vermischtem Kochsalz befreit wird. Dabei geht das Si als SiO_2 in die Schlacke und der Si-Gehalt läßt sich auf 0.1 % herabbringen. BRUNNER (*Pogg.* **103**, 139; *J. B.* **1857**, 204). S. auch LOUGHLIN unter (6a) — c) Etwas abweichend hiervon trägt BULLOCK (*Chem. News* **60**, 20; *J. B.* **1889**, 491) die Natriumscheiben allmählich ein, indem er jedesmal bis zur Vollendung der Reaktion wartet, und überschichtet erst zuletzt mit NaCl, um unter diesem das gebildete Mn zusammenzuschmelzen. Bei Abwesenheit von $CaFl_2$ fand er sowohl die Ausbeute geringer als auch die Qualität des erhaltenen Metalls verändert. — d) Durch Reduktion der Doppelchloride $2KCl,MnCl_2$ oder $2NaCl,MnCl_2$ mit Natrium. DIEHL (*Chem. Ind.* **8**, 318; *C.-B.* **1885**, 931). —

2. *Aus $MnCl_2$ und Magnesium.* — 100 g entwässertes und gepulvertes $MnCl_2$ werden mit 200 g KCl gemischt und im bedeckten hessischen Tiegel bis zum Schmelzen erhitzt. Nachdem eben Schmelzung eingetreten ist wird der Deckel abgenommen und 15 g Mg in Stückform in fünf Anteilen und Zwischenräumen von 2 bis 3 Minuten hineingeworfen. Das Mg taucht alsbald unter, worauf sich die Reaktion meist ohne Geräusch, zuweilen auch unter Gekreisch vollzieht, doch darf die Schmelze nicht bis zum Entweichen weißer Dämpfe erhitzt werden, da sonst die Reaktion zu heftig vor sich geht. Nach erfolgter Einwirkung wird der Tiegel wieder bedeckt und in scharfem Feuer sich selbst überlassen. Ist das Feuer sehr scharf, so verdampft die Schlacke und der Manganregulus ist oberflächlich oxydiert; bei nicht so heftiger Hitze ist die Schlacke oben rosa, unten grauschwarz gefärbt und schließt Metallkügelchen ein. Die Ausbeute ist daher besser, wenn die Schlacke zum Verdampfen gebracht wird. GLATZEL (*Ber.* **22**, (1889) 2857). — Hierher gehörende Verfahren zur Herstellung von Manganlegierungen vgl. S. 223.

3. *Durch Destillation von Manganamalgam.* — Ursprünglich bereitete man aus $MnCl_2$ und Na-Amalgam Manganamalgam und destillierte im Steinöldampf oder H-Strom das Hg ab. (Vgl. bei Chrom.) GILES (*Phil. Mag.* [4] **24**, 328; *J. B.* **1862**, 154). ROUSSIN (*J. pharm.* [4] 3, 413; *J. B.* **1866**, 170, Anm.). MOISSAN (*Compt. rend.* 88, (1879) 191). — Das Amalgam erhielt GUNTZ (*Bull. soc. chim.* [3] **7**, (1892) 275) durch Elektrolyse einer konz. Lsg. von $MnCl_2$ unter steter Kühlung, mittels eines Stromes von 15 bis 20 Amp., mit Quecksilberkathode (400 bis 500 g Hg). Nach einigen Stunden dekantiert man, wäscht rasch mit W., preßt durch Leder ab, schließlich durch Papier, zerbricht das feste Amalgam und destilliert das Hg im Vakuum von 2 bis 3 mm ab (Temp. 200 bis 250°). Darauf läßt man im Vakuum oder im H-Strome erkalten. Auch PRELINGER (*Monatsh.* **14**, (1893) 353) stellte nach diesem Verfahren das Metall her.

4. *Aus Manganoxyden und Aluminium.* — Nach dem aluminothermischem Verfahren von GOLDSCHMIDT läßt sich sehr reines Mangan in geschmolzenem Zustande erhalten. — Das Verfahren ist das übliche; vgl. bei Chrom. GOLDSCHMIDT (*Z. Elektrochem.* **4**, (1898) 494).

5. *Elektrolytisch.* — a) Man elektrolysiert $2KCl,MnCl_2$ oder $2NaCl,MnCl_2$ in geschmolzenem Zustande in einem Porzellantiegel von 100 ccm Inhalt, in welchen konzentrisch ein zweiter, kleinerer, mit durchstoßenem Boden eingehängt ist; die als Kathode dienende Kohle befindet sich in der Mitte, die Anode, ein Cu-Blech, ist um den inneren Tiegel herumgebogen. Man arbeitet mit vier Bunsenelementen. DIEHL (*Chem. Ind.* **8**, 318; *C.-B.*

1885, 931). — b) Man elektrolysiert ein einfaches Haloidsalz des Mn unter Zugabe von Mn-Oxyden. Die Elektrolyse vollzieht sich in einem metallenen Schmelzgefäß, dessen oberer Teil durch eine isolierende Ausfütterung geschützt ist und in dessen unteren Teil ein metallener Behälter paßt, der als Kathode dient und zugleich das ausgeschiedene Metall aufnimmt. VOLTMER (*D. R.-P.* 74949; *J. B.* **1894**, 637). — c) Unreines, kohlenstoffhaltiges Mn oder seine Legierungen werden als Anode in eine leichtflüssige Schmelze von Haloidverbindungen der Alkalimetalle eingehängt; beim Elektrolysieren soll sich das reine Metall an der Kathode abscheiden. KRUPP (*D. R.-P.* 81225; *J. B.* **1895**, 835). Ueber hierhergehörende Verfahren, welche unzweifelhaft zur Herstellung von Mn-Legierungen führen vgl. unter E. c).

6. *Aus den Oxyden durch Reduktion mit Kohle bei sehr hoher Temp.* (Bei diesem Verfahren dürften stets Karbide des Mangans entstehen bez. dem reinen Mangan beigemengt sein.) — a) Irgend ein reines Manganoxyd (am besten aus $MnCO_3$ durch Erhitzen im geschlossenen Gefäß erhaltenes) wird mit Oel und Kohle in einem Kohlentiegel dem heftigsten Essenfeuer ausgesetzt. Das so erhaltene Mangan enthält Kohle und kann durch Umschmelzen im Kohletiegel unter Borax gereinigt werden. JOHN. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* **62**, (1862) 350) erhitzt reines Manganoxyd (aus $MnCO_3$ erhaltenes) mit nur 0.1 Kohle und 0.1 Borax im Gebläsefeuer und schmilzt das noch kohlehaltige Metall mit wenig $MnCO_3$ bei möglichstem Luftabschluß um, während H. DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **46**, 182; *J. B.* **1856**, 317) reines Mn_3O_4 durch Erhitzen mit einer nicht hinreichenden Menge Zuckerkohle im doppelten Kalktiegel (vgl. bei Chrom) reduziert. Bei letzterem Verfahren schmilzt das Mangan zum Regulus zusammen, welcher von einer geringen Menge einer violettroten, kristallinischen Substanz (wahrscheinlich CaO, Mn_2O_3) umgeben ist. VALENCIENNES (*Compt. rend.* **70**, 607; *J. B.* **1870**, 331) verfährt ähnlich, wendet aber Mangandioxyd und einen damit ausgefütterten Magnesiatiegel an. Vgl. auch MASON u. PARKES (*Ber.* **4**, (1871) 534), welche überschüssige Kohle, und LOUGHLIN (*Chem. News* **25**, 139; *J. B.* **1872**, 242), welcher KCN und Tierkohle, beziehungsweise überschüssige Holzkohle anwandte. — Ueber das Verfahren von TAMM, welches ebenfalls auf dieser Grundlage beruht, vgl. bei Manganlegierungen S. 223.

b) Aus Erdalkalisauerstoffverbindungen des Mangans soll sich durch Glühen mit Kohle bei 1000 bis 1400° Erdalkalioxyd abspalten, während unter Entweichen von CO metallisches Mn entstehe. (Auch hierbei dürften nur Karbide oder Legierungen des Mn gebildet werden.) STERNBERG u. DEUTSCH (vgl. Chrom) (*D. R.-P.* 69704; *Ber.* **26**, 902; *J. B.* **1893**, 564). —

c) *Im elektrischen Ofen.* — Durch Reduktion eines Gemisches von MnO und C im elektrischen Ofen mit 300 Amp. und 60 Volt (5 Minuten) oder mit 100 Amp. und 50 Volt (10 bis 15 Minuten). Enthält bei Anwesenheit überschüssigen Oxydes 4 bis 5 % C, bei Anwesenheit überschüssiger Kohle 6.3 bis 14.6 % C. Vgl. bei Mangankarbid. MOISSAN (*Compt. rend.* **116**, 349; *J. B.* **1893**, 200; *Bull. soc. chim.* [3] **11**, 13; *J. B.* **1894**, 640). — Ueber die Gewinnung im elektrischen Ofen vgl. noch HUNT (*Chem. News* **53** (1886) 64).

7. *Aus wässriger Lösung.* — Durch Elektrolyse einer wssr. Lsg. von $MnCl_2$, wie Chrom (vgl. bei diesem). Bei verminderter Stromdichte entsteht schwarzes Mn_3O_4. BUNSEN (*Pogg.* **91**, 619; *J. B.* **1854**, 319). — Ueber die angebl. Fällbarkeit des Mn aus seinen Salzen durch Mg und andere Metalle vgl. bei Reaktionen der Manganosalze, S. 239.

E. *Verfahren, bei welchen statt reinen Mangans Legierungen desselben mit anderen Metallen oder unreines (bes. kohlenstoffhaltiges) Mangan erhalten werden.* — Bei der leichten Legierbarkeit des Mn mit anderen Metallen (vgl. unter Manganlegierungen) dürften viele ältere und neuere Verfahren, die für die Darstellung des Metalls selbst dienen sollten, Legierungen oder Gemenge desselben mit anderen Metallen ergeben. Auch in technischer Beziehung kommt vielen von ihnen, seitdem die Darst. des Mn nach GOLDSCHMIDT in reinem Zustande gelungen ist und dieses direkt mit anderen Metallen zu Legierungen verschmolzen wird (s. u. D, 4) nur ein ganz bedingter Wert zu. — Wir führen hier die folgenden an:

a) *Aus natürlichen Manganoxyden und kohlenstoffhaltigen Materialien.* — Aus denselben läßt sich das Metall (mit etwa 0.1 % Verunreinigungen s. u.) falls man ein aus Glas, Kalk und Flußspat gemischtes Flußmittel zusetzt, durch Kienruß als kohlehaltiges *Gussmangan* reduzieren und hierauf durch Umschmelzen mit wenig $MnCO_3$ raffinieren. 63 T. bleifreies Flaschenglas werden mit 18.5 T. gebranntem Kalk und 18.5 T. Flußspat innig gemischt (*weisser Fluss*). Von diesem Gemenge schmilzt man 34 T. mit 5.5 T. Kienruß und 60.5 T. gutem weichem Braunstein im Gebläseofen bei möglichst hoher Temp. zusammen, und zwar in einem mit 3 T. Graphit und 1 T. Lehm ausgekleideten Graphittiegel. Dabei erhält man 17.5 T. Gußmangan und eine grüne, mit MnO gesättigte Schlacke, welche, fein gepulvert, bei dem nächsten Reduktionsprozesse als Fluß (*grüner Fluss*) dient, dabei immer wieder erzeugt wird und erst nach mehrmaligem Gebrauche durch Zusatz von etwas weißem Fluß verbessert, d. h. leichter schmelzbar gemacht werden muß. Die Reduktion geschieht unter Anwendung von 100 T. guten natürlichen Manganoxyden, 9.1 T. Kienruß und 63.5 T. grünem Fluß, welches Gemisch mit einer hinreichenden Menge Oel gemischt, in wie oben ausgefütterte Graphittiegel eingedrückt und mit einer dicken Holzplatte bedeckt wird. Nachdem der Tiegeldeckel mit feuerfestem Ton aufgeklebt ist, so daß nur eine kleine Oeffnung zum Entweichen der Dämpfe bleibt, wird im Gebläsefeuer zuerst mäßig, dann schnell auf helle Weißglut erhitzt, welche Temperatur mehrere Stunden erhalten wird. So erhält man 42 T. Gußmangan, welches als gröbliches Pulver mit $^1/_8$ seines Gewichts an $MnCO_3$ gemengt, durch Umschmelzen in einem Tontiegel raffiniertes Mangan liefert. Gußmangan aus einem Braunstein, der 50.5 % Mn und 3.5 Fe enthielt, zeigte die Zusammensetzung: 96.9 % Mn, 1.05 Fe, 0.1 Al, 0.05 Ca, 0.05 P, 0.05 S, 0.85 Si, 0.95 C. Das daraus erzeugte Feinmangan enthielt 99.91 % Mn, 0.05 Fe, 0.015 Si, 0.025 C, Spuren von Al, Ca, P, S. H. Tamm (*Chem. News* 1872, Nr. 661, 37, Nr. 666, 111; *J. B.* 1872, 965). — Nach Hopkins (*D. R.-P.* 138808, 1903) läßt man zur Gewinnung von möglichst kohlenstofffreiem Mn (oder Ferromangan!) das C-haltige Material auf Manganoxyde (bez. Gemische derselben mit Eisenoxyden) wirken, indem man es durch eine hocherhitzte Schicht desselben führt, um es nachher in irgend einer Weise zu sammeln. — Nach Cabot u. Vaughan (*Amerik. P.* 556457; *Monit. scientif.* [4] **10**, (1896) Pat. 164) schmilzt man hochprozentiges Ferromangan im Gebläseofen mit einem Gemenge von 100 T. gepulverter Bessemerschlacke, 60 T. Koks und 60 T. Kalk zusammen.

b) *Aus Manganoxyden und Aluminium (Magnesium, Silicium).* — Man entzieht zuerst dem Manganerz (Braunstein) mit 1 T. H_2SO_4, D. 1.84, und 3 T. W. das Fe, wäscht, trocknet und bringt es durch Erhitzen und Einwirkung von Petroleum- oder Wassergas auf eine niedrigere Oxydationsstufe. In einem Behälter, der weder Si noch C enthält, wird es sodann mit einer der berechneten nicht ganz entsprechenden Menge von Al oder Mg erhitzt. (Auch Legierungen lassen sich in analoger Weise darstellen.) Greene u. Wahl (*D. R.-P.* 70773; *Engl. Pat.* 82, (1893); *J. Soc. Chem. Ind.* 12, 361; *J. B.* 1893, 533). Auch Garrison (*Chem. News* **67**, (1893) 114). — Auch Silicium in Gestalt von Ferrosilicium wendet Greene zu gleichem Zwecke an (vgl. *Berg- u. Hüttenm. Ztg.* 52, (1893) 305).

c) *Auf elektrolytischem Wege.* — Man elektrolysiert Lsgg. von Oxyden in geschmolzenem $CaFl_2$, wobei sich das Metall frei von P und Si, an der Kathode abscheidet, da das Fl mit dem C der Anode CFl_4 bildet, welches mit SiO_2 nach $CFl_4 + SiO_2 = CO_2 + SiFl_4$ reagiert; da sich ferner die Gleichung $2P_2Mn_3 + 3Mn + 3CFl_4 = 4PFl_3 + 3Mn_3C$ vollzieht, und da schließlich $4PFl_3 + 3SiO_2 = 3SiFl_4 + 6O + 4P$ ergibt. Simon (*D. R.-P.* 131414).

Ueber Legierungen des Mangans, vgl. unter Verwendungen (ds. Bd. S. 230).

F. *Physikalische Eigenschaften.* — Das aus $MnCl_2$ und Natriumdampf nach Fremy (vgl. 1a) dargestelltes Mn war kristallinisch. Das nach (1 b) dargestellte hat die Farbe helleren Gußeisens, ritzt in eckigen Stücken Glas und Stahl, ist ungemein politurfähig und läuft im polierten Zustande in der Laboratoriumsluft nicht an (vgl. unten, Verbindungen). Es ist sehr spröde und läßt sich im Stahlmörser pulvern, von 7.138 bis 7.206 spez. Gew., nicht mag-

1885, 931). ·
Zugabe von
Schmelzgefä
schützt ist
als Kathode
VOLTMER (*D.*
Mn oder sei
von Haloid
sieren soll
(*D. R.-P.* 8
zweifelhaft zur
6. *Aus*
(Bei diesem V
beigemengt se
durch Erhitz
in einem K
haltene Ma
unter Borax
350) erhitzt
0.1 Borax
wenig Mn
(*Ann. Chim.*
hitzen mit
Kalktiegel
Mangan z
violettrot
VALENCIENN
dioxyd und
(*Ber.* **4,** (18
1872, 242
Ueber das
Manganleg
b) A
bei 1000
Mn entste
STERNBERG
c) *A*
und C i
mit 100
überschü
6.3 bis
J. B. 1
Gewinnu
7.
$MnCl_2$,
entsteht
Ueber di
andere M
E. *V*
anderen
werden. —
Manganlegie.
Metalls selbst
ergeben. Am
Mn nach GOL
Metallen zu L
— **Wir führen**

schützt. —
kräftigen
schlossenen
wenn
Wasserstoff-
des ange-
barer. Ge-
artige Kristalle.
Pulver.
sich in Säuren
Flecken von Koh-
einem Regulus
von mehr
glänzend. BUNSEN.
thermischen Ver-
anlauffarben.
der Schmelz-
anodisch bei
das Potential
Wert H
Passivität des Mn
zurückhält.
1906. I. 17.

Herkunft. —
pro Quadrat-
ROBERTS-AUSTEN
— Sefi ist
7. 69; *C. B.*
ELLEY (*Ber.* **12.**
Mn 49.7
gewesenem
3) erhalten).
— Spezifische
Phys. [3] **63,**
— Spezifische und

—100°	0°	100°	190—200°	300°	500°
0.0979	0.1072	0.1143	0.1214	0.1309	0.1652
5.38	5.9	6.29	6.68	7.20	9.09

(wohl für das nach (1 b) erhaltene Metall. Lämmel (*Ann. Phys.* [4] **16**, 551; *C.-B.* **1905**, I. 1075). —

Die folgenden Angaben beziehen sich sicher auf kohlehaltiges bzw. mit anderen Metallen legiertes Mangan: Das nach (6 a) mit überschüssiger Kohle dargestellte Metall, das Kohle (0.1 bis 2.9 % nebst 1.9 Silicium, Bachmann) enthält, ist grauweiß, nicht sehr metallglänzend, von feinkörnigem Gefüge, spröde, John. Mit Borax geschmolzen verliert es den Kohlenstoff, wird leichtflüssiger, nimmt größeren Glanz und kristallinisches Gefüge an, John; enthält aber jetzt vielleicht Bor, Berzelius, oder Natrium, Gmelin. — Spez. Gew. 6.85, Bergman, 7.0 Hjelm, 8.01 John, je nach den Umständen 7.84 bis 7.99. Loughlin. — Läßt sich zu eisengrauem, metallisch glänzendem Pulver zerreiben. Nicht magnetisch, Berzelius (*Afh. i. Fys.* **3**, 149). Nach (1 a) mit einer unzureichenden Menge Kohle dargestellt, ist es rötlich wie Wismut (auf dem frischen Bruche weiß wie Gußeisen, an der Luft schnell rot anlaufend, Valenciennes), sehr hart und spröde und schmilzt schwieriger als Eisen. H. Deville. — Bei der Temp. des Hohofens ist Mangan aus Ferromangan etwas flüchtig. Jordan (*Compt. rend.* **86**, (1889) 1374; mit vielen Detailangaben). — Verflüchtigt sich bereits wenig über seinem Schmp. sowohl in einer CO-, H-, als auch N-Atmosphäre. Lorenz u. Heusler (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 225). (Es handelt sich um Mn mit 7 % C!) Vgl. auch Jordan (*Compt. rend.* **116**, 752; *J. B.* **1893**. 535). — Beim Erhitzen im elektrischen Ofen mittels eines Stromes von 380 Amp. und 80 Volt verflüchtigten sich 400 g (carbidhaltiges!) Mn in zehn Minuten vollständig unter Hinterlassung einiger Gramm Mangankarbid. Moissan (*Compt. rend.* **116**, 1429; *J. B.* **1893**, 203; *Ann. Chim. Phys.* [7] **9**, (1896) 137). Von 150 g verflüchtigten sich mit 500 Amp. und 110 Volt in drei Minuten 38 g, in 5 Minuten 80 g. Dasselbe ist leichter flüchtig als Ni, Fe, Cr, Mo, W und U. Moissan (*Compt. rend.* **142**, (1906) 425).

G. *Chemisches Verhalten.* — Das nach Goldschmidt erhaltene hält sich unbegrenzt lange an der Luft, Goldschmidt (*Z. Elektrochem.* **4**, (1898) 494), verbrennt bei 1210 bis 1220° im Stickstoffstrom mit stark rauchender Flamme zu einer grauschwarzen Masse (von Nitrid?), Heraeus (*Z. Elektrochem.* **8**, (1902) 185). Ueber das Verhalten bei der Elektrolyse vgl. S. 224 unter F.

Aeltere Angaben. a) *Verhalten an der Luft und gegen Wasser.* — Das (unreine) Mangan oxydiert sich bei gewöhnlicher Temp. an der Luft und unter W. rascher als irgend ein anderes Schwermetall. Nach (7) erhaltenes Metall oxydiert sich an feuchter Luft fast so leicht wie Kalium. Bunsen. Der (feuchten) Luft ausgesetzt, zerfällt das nach (6 a) dargestellte Metall, und zwar um so schneller, je weniger Kohlenstoff es enthält, und je feuchter und wärmer die Luft ist, unter Entwicklung von eigenartig riechendem H zu einem rotbraunen, Mn_3O_4 enthaltendem Pulver, das beim Auflösen in HCl oder HNO_3 Mangankarbid [Graphit? Gmelin] in glänzenden Schuppen hinterläßt. Beim Erhitzen an der Luft erfolgt die Verwandlung in Mn_3O_4 schneller, doch ohne Feuererscheinung, im Sauerstoff unter Erglühen. Bachmann — Nach (6 a) dargestelltes, möglichst kohlefreies Mangan zersetzt im geschmolzenen und gepulverten Zustande das W. schon in der Kälte, besonders schnell beim Erwärmen weit unter 100°. Hierbei wird es bei Luftabschluß zu einem gelblichgrauen Pulver, welches leicht O aus der Luft aufnimmt und sich bräunt. Regnault. Auch Deville's Mangan zersetzt W. bei einer die gewöhnliche kaum übersteigenden Temp. Wird

das nach älteren Methoden dargestellte, gewöhnlich kohle- und siliciumhaltige Mangan unter W. bei Luftabschluß erwärmt, solange es noch H entwickelt, so zerfällt es zu einem grünen Oxyd, welches auf 100 T. Mn 14.9 Sauerstoff enthält (Rechn. für $Mn_2O = 14.55$). JOHN. Auch BACHMANN fand in dem so gebildeten, grauweißen, nach dem Glühen bei Luftabschluß grüngrauen Oxyd auf 100 T. Mn nur 14.3 bis 19.5 Sauerstoff. Hiernach sollte durch W. ein Suboxyd gebildet sein; aber das Produkt löst sich [vielleicht nach dem Glühen, und dabei durch Wasserdampf oxydiert? JÖRGENSEN] nach BACHMANN in HCl ohne alle Wasserstoffentwicklung zu $MnCl_2$. Das durch KCN und Tierkohle reduzierte Mn läuft nach wiederholtem Weißglühen mit Kohle und Borax in trockner Luft kaum, in feuchter schnell an und zersetzt langsam W. von 38°, schnell kochendes. LOUGHLIN. — Das nach (1 b) dargestellte (siliciumhaltige) Metall wird bei gewöhnlicher Temp. nur sehr langsam durch W. angegriffen, verliert jedoch bei längerer Berührung mit demselben seinen Glanz und bedeckt sich nach einigen Tagen mit einem Hauch von Oxyd. Kochendes W. wirkt in dieser Weise schon nach einer halben Stunde. Wasserstoffentwicklung ist dabei nicht zu bemerken. BRUNNER. Das nach (3) bei der Destillation von Manganamalgam in H bei wenig über 360° zurückbleibende Mangan ist etwas pyrophorisch und zersetzt W. langsam in der Kälte, etwas schneller bei 100°. MOISSAN. — Das nach (1 c) gewonnene Mn ist an der Luft durchaus nicht veränderlicher als Fe. Das nach PRELINGER (vgl. S. 221) dargestellte wird von W. in der Kälte langsam, in der Wärme rasch angegriffen.

b) *Verhalten gegen Säuren.* — Konz. H_2SO_4 greift das nach PRELINGER dargestellte Mn (vgl. S. 221) in der Kälte langsam an, leicht bei gelindem Erwärmen unter Entwicklung von SO_2. PRELINGER. Konz. H_2SO_4 löst das Mangan sehr langsam, JOHN; es zeigt in der Kälte keine Einwirkung (auf 5 b), doch scheint sich ein wenig H zu entwickeln(?). Beim Erwärmen löst sich das Metall leicht unter Entwicklung von SO_2. BRUNNER. Verdünnte H_2SO_4 oder HCl lösen sehr schnell. JOHN. Der hierbei sich entwickelnde H setzt beim Verpuffen mit überschüssigem O an das Verpuffungsrohr eine weiße schmierige Materie ab, welche noch den widrigen Geruch des durch Mn entwickelten Wasserstoffs zeigt. BACHMANN. Vielleicht enthielt das Mangan Si, der Wasserstoff SiH_4. JÖRGENSEN. — Konz. HNO_3 reagiert mit pulverförmigem Mn unter Feuererscheinung und schwacher Explosion, verd. HNO_3 entwickelt H, desgl. HCl und Essigsäure. BRUNNER. PRELINGER, auch GLATZEL. HNO_3 löst Mn unter Entwicklung von H, N_2O und N, wobei H derart überwiegt, daß das Gasgemisch erst nach Beimischung von O durch den elektrischen Funken entzündet werden kann. MONTEMARTINI (*Gazz. chim. ital.* **22** a, 426; *J. B.* **1892**, 604). Nach (6, c) dargestelltes Mn erglüht beim Betropfen mit konz. Salpetersäure. MOISSAN. —

c) *Verhalten zu Lösungen von Salzen usw.* — Wird von NH_4Cl-Lsg. angegriffen. SANTI (*Boll. Chim. Farm.* **43**, 673; *C.-B.* **1904**, 99, 1625). Eine Lsg. von NH_4Cl reagiert nach: $Mn + 4NH_4Cl = MnCl_2{,}2NH_4Cl + 2NH_3 + H_2$. PRELINGER (*Monatsh.* **14**, (1893) 367). Pulveriges Mn reduziert leicht die wssr. Lsgg. der Salze von As, Sb, Cu, Pb, Bi, Sn, Fe, Ni, Co, Cr, Cd und Zn zu den entsprechenden Metallen. PRELINGER; vgl. auch SHIELD (*C.-B.* **1888**, 1166); FISCHER (*Pogg.* **16**, 128) hatte nur die Salze des Ag und Au reduzieren können, und auch diese nur schwach. — Saures Natriumsulfit wird von Mn zu Hydrosulfit reduziert. SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* **69**, (1869) 196).

d) *Verschiedenes.* — Unl. in flüssigem NH_3. GORE (*Proc. Roy. Soc.* **21**, (1873) 140). — Reagiert in der Hitze direkt mit P, B, C und Si; vgl. die entspr. Verbb. — Bei der Einwirkung auf geschmolzenes CaO verflüchtigt es sich zum Teil, zum Teil wird es in MnO verwandelt. MOISSAN (*Compt. rend.* **134**, 136; *C.-B.* **1902**, I. 561). — Wirkt bei hoher Temp. zerstörend

auf Porzellan. LEVIN u. TAMMAN (*Z. anorg. Chem.* **47**, 136; *C.-B.* **1905**, 1317). —

e) *Verhalten gegen Gase und Dämpfe.* — Ueber Absorption von Gasen durch geschmolzenes Mn, vgl. TROOST u. HAUTEFEUILLE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **7**, (1876) 155). — Liefert keine Verbindung beim Erhitzen mit H. LORENZ u. HEUSLER (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 225). — N wird von Mn in der Glühhitze leichter okkludiert als von Mg, dagegen nehmen Gemenge von Mn und CaO, im Gegensatz zu solchen von Mg und CaO nur wenig N auf; auch gasförmige N-Verbindungen, wie CN, werden von Mn energisch okkludiert. LIDOW (*J. russ. phys. Ges.* **35**, 1238; *J. B.* **1903**, 363; *C.-B.* **1904**, I. 1127). — Liefert beim Erhitzen mit CO keine Verbindung. LORENZ u. HEUSLER. In CO wird das nicht pyrophorische Mn selbst bei Glühhitze nicht angegriffen, BACHMANN, doch verbrennt das pyrophorische Mn leicht, sobald die Reaktion einmal eingeleitet ist. GUNTZ (*Bull. soc. chim.* [3] **7**, 278; *J. B.* **1892**, 724). Mn, welches durch Destillation seines Amalgams dargestellt ist, beginnt im CO-Strom bei 350° plötzlich zu erglühen, und brennt bei Verstärkung des Stromes von selbst darin fort, wobei es sich auf Weißglut erhitzt. Das CO wird hierbei selbst bei sehr schnellem Gasstrom so heftig absorbiert, daß ein teilweises Vakuum entsteht. Die Reaktion verläuft nach Mn + CO = MnO + C. Bei sehr hohen Tempp. vermag die Reaktion rückwärts zu verlaufen. GUNTZ (*Compt. rend.* **114**, 115; *J. B.* **1892**, 2696; *C.-B.* **1892**, I. 375; *Bull. soc. chim.* [3] **7**, (1892) 276); Reaktionswärme Mn + CO = MnO + C (amorph) + 33.3 Kal. — CO_2 vermag mit Mn in analoger Weise zu reagieren wie CO; Reaktionswärme 2Mn + CO_2 = 2MnO + C + 46.3 Kal. GUNTZ. In starker Hitze oxydiert CO_2 das Mn zu MnO und reduziert sich dabei zu CO. Teilweise tritt auch Verflüchtigung ein. LORENZ u. HEUSLER. — NOCl greift Mn bei mehrtägigem Erhitzen nur wenig an. SUDBOROUGH (*J. Chem. Soc.* **59**, 73; *J. B.* **1891**, 428). — Erhitztes Manganpulver absorbiert Bromdampf zu $MnBr_2$. LÖWIG. Auch mit Br und W. digeriert liefert es $MnBr_2$. BERTHEMOT (*Ann. Chim. Phys.* [2] **44**, (1830) 392). Es entzündet sich in Chlor und verbrennt zu $MnCl_2$. H. DAVY, vgl. auch BERTHEMOT, MOISSAN. — In Fl brennt Mn bei gelindem Erhitzen unter lebhaftem Funkensprühen. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, 246; *J. B.* **1891**, 398). Grob zerkleinertes Mn wird von Fl bei gewöhnlicher Temp. nur oberflächlich angegriffen, fein gepulvertes liefert ein Gemisch von $MnFl_2$ und $MnFl_3$, wobei die Temp. derart steigt, daß ein Platinschiffchen, in welchem der Versuch ausgeführt wird, schmilzt. MOISSAN (*Compt. rend.* **130**ª, (1900) 622). — In SO_2 verbrennt pyrophorisches Mn mit lebhaftem Glanz nach: 3Mn + SO_2 = MnS + 2MnO + 82.4 Kal., wobei weder $MnSO_4$ nach $MnSO_3$ entsteht. — In einem Strome von NO_2 entzündet es sich bei gelindem Erhitzen, das pyrophorische von selbst, und gibt MnO und MnO_2, auch etwas Nitrid. — Beim Ueberleiten von dampfförmigen BCl_3 und Erhitzen setzt die Reaktion mit pyrophorischem Mn sehr heftig ein, es entsteht unter Bildung eines starken Vakuums $MnCl_2$ und B, welch letzteres sich bei energischer Reaktion zu Manganborid umwandelt. GUNTZ. — Pyrophorisches Mn brennt bei gelindem Erhitzen in einem Strom von PCl_5. MOISSAN. — Beim Erhitzen mit CS_2 auf 1400° bedeckt es sich mit einer schwarzen Schicht, welche aus MnS mit etwas MnC_2 besteht, kristallinischen Bruch aufweist und olivengrünes Pulver ergibt. GAUTIER u. HALLOPEAU (*Compt. rend.* **108**, 806; *J. B.* **1889**, 340).

H. *Atomgewicht.* — TURNER (*Pogg.* **14**, 211) bestimmte den Chlorgehalt des $MnCl_2$ als AgCl und fand in einem Versuch Mn = 54.92 (AgCl = 143.387, Cl = 35.457). BERZELIUS (*Pogg.* **18**, 74) erhielt auf die nämliche Weise im Mittel von zwei Versuchen 55.41

Asö u. SAWA (*C.-B.* **1902**, II, 1057; Löw u. SAWA (*C.-B.* **1902**, II, 1331). Mn-Gehalt der Pflanzen in physiologischer Beziehung siehe bei Vorkommen, S. 219). Mn als Düngemittel, BERTRAND; BERTRAND u. THOMASSIN (*C.-B.* **1905**, II, 495).

K. *Verwendung des Mangans und der Manganverbindungen.* a) *In der Metallurgie.* — Das Mangan spielt in den Manganlegierungen eine doppelte Rolle: es reduziert, in geringerer Menge zugesetzt, die die Festigkeit beeinträchtigenden Oxyde; bei größerem Zusatz erhöht es Härte, Politurfähigkeit und Homogenität, ohne Beeinträchtigung der Festigkeit. — Ueber Ferromangan, Manganbronze, Manganneusilber, Manganmessing vgl. bei Eisen, Kupfer, Nickel usw. — Ueber Mangansilicium s. bei Mn und Si. — Zur Geschichte der Manganlegierungen s. bes. SCHRÖTTER (*J. B.* **1863**, 23); HOFMANN (*Ber. von der Wiener Weltausstellung* (1875) Bd. III, 1, 846).

Darstellung der Legierungen. (Vgl. S. 223.) — Das älteste Verfahren zur Herstellung von Legierungen dürfte das von TAMM (vgl. S. 223) sein; ihm schließen sich zahlreiche andere an, welche sämtlich natürliche oder künstliche Manganoxyde mit Kohle oder einem Reduktionsmittel bei Ggw. des mit dem Mn zu legierenden Metalls oder bei Ggw. mehrere Metalle reduzieren. — Auch werden Legierungen durch Zusammenschmelzen von Kupfermangan mit anderen Metallen gewonnen. Vgl. *J. B.* **1865**, 161, 164; **1871**, 161; **1874**, 6; **1880**, 9; **1881**, 20, 61; **1882**, 17; **1884**, 146; **1885**, 90; **1886**, 155; **1888**, 293; **1890**, 336; **1892**, 197; **1893**, 273; **1895**, 197; **1896**, 183, 307; ferner F. FISCHER (*Handbuch der chem. Technologie* (1900) I, 225; MUSPRATT (*Chem. Technologie* IV. Aufl. (1896) Bd. V, 1197).

Das nach dem aluminothermischem Verfahren hergestellte luftbeständige Mn (mit einem Reingehalt von 99 %) kann äußerst leicht mit den anderen Metallen direkt verschmolzen werden, löst sich dabei ohne Abbrand auf und bewirkt einen dichten, blasenfreien Guß. Außer mit Fe legiert es sich sehr leicht mit Cu, Ni, Zn, Sn, Al wie auch mit Cr, Ti und B. — Am besten wird das Mn den Legierungen, welche im wesentlichen aus Zn und Cu bestehen, in Gestalt einer 30 % Mn-Cu-Legierung oder ca. 45 % Mn-Sn-Legierung zugesetzt. Vgl. *Aluminogenetische Metalle und Legierungen usw.* TH. GOLDSCHMIDT (*Essen 1905*). — Ebendort auch weiteres über die Eigenschaften der einzelnen Manganlegierungen. —

Die Legierungen des Mn mit Al, Sn, As, Sb, Bi und B sind magnetisch, wenn sie mindestens 3 % der genannten Elemente und nicht weniger als 9 % Mn enthalten; dieselben können auch in Cu aufgelöst werden, wobei ein Material resultiert, das an Magnetisierbarkeit Gußeisen erreichen oder übertreffen kann, während das elektrische Leitvermögen sowie die Hysteresis nur gering sind. Erhitzt man diese Legierungen auf eine Temp., welche niedriger als diejenige Temp. ist, bei welcher sie unmagnetisch werden, so verstärken sich noch die magnetischen Eigenschaften; durch Zusatz anderer Metalle, besonders Blei, können die magnetischen, elektrischen und mechanischen Eigenschaften noch verbessert werden. ISABELLENHÜTTE (*D. R.-P.* 144584; *C.-B.* **1903**, II. 752). Ueber magnetische Manganaluminiumbronze vgl. bei Cu, auch HEUSLER (*Z. angew. Chem.* **17**, 260; *C.-B.* **1904**, I. 1181; *C.-B.* **1906**, I. 817); HAUPT (*Naturw. Rundsch.* **21**, 69; *C.-B.* **1906**, I. 906); GRAY (*Proc. Roy. Soc.* **77**, 256; *C.-B.* **1906**, I. 1147).

b) Ueber weitere Verwendungen der natürlichen und künstlichen Manganverbindungen vgl. Bd. I, 2 bei Chlor und die einzelnen Abschnitte dieses Werkes.

L. *Nachweis, Bestimmung und Trennung des Mangans.* I. *Nachweis.* — Auf trocknem Wege durch Ueberführung in grünes Manganat; vgl. auch CHAPMANN (*Phil. Mag.* [5] 2, 459); A. SEYEWETZ u. P. TRAWITZ (*Bull. soc. chim.* [3] **29**, (1903) 871); Empfindlichkeitsgrenze $^1/_{100}$ mgr Mn. — Mit Borax oder Phosphorsalz in der Oxydationsflamme violett, nach dem Erhitzen in der Reduktionsflamme farblos; auf Kohle mit Na_2CO_3 in der Reduktionsflamme erhitzt graue Metallmassen ergebend. — Durch Ueberführung in Manganiphosphat vgl. S. 239 u. 264. — Auf nassem Wege mit PbO_2 nach CRUM, vgl. S 238, 264. Ueber das Verhalten der einzelnen Oxyde s. bei diesen: der Manganosalze, S. 236 ff.; der

Manganomanganisalze, S. 244; der Manganisalze, S. 247; der Mangandioxydverbb., S. 256; der Manganate, S. 262; der Permanganate S. 268.

II. *Gewichtsanalytische Bestimmung.* — a) *Als Mn_3O_4*: 1. Durch direktes Glühen von Manganverbb. mit flüchtigen Säuren, des Chlorides nach Zusatz von HgO, des Sulfides, vgl. bes. R. Fresenius (*Z. anal. Chem.* **11**, (1872) 290 u. 413). — 2. Nach Fällung als Karbonat: Rose-Finkener (*Handbuch* (1871) II. 74, 925); H. Tamm (*Chem. N.* **26**, (1872) 37); R. Fresenius (*Z. anal. Chem.* **11**, (1872) 425); M. Austin (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 272); Treadwell (*Analyt. Chemie* **1905**, II. 92). — 3. *Nach Abscheidung als höheres Oxyd.* — *Durch HgO und Brom*: Volhard (*Ann.* **198**, (1879) 360); Meineke (*Rep. anal. Chem.* **7**, (1887) 54). — *Durch Natriumacetat und Cl oder Brom*: Eggertz (*Z. anal. Chem.* **7**, (1868) 495); R. Fresenius (*Z. anal. Chem.* **11**, (1872) 295); Kämmerer (*Ber.* **4**, (1871) 218); Waage (*Z. anal. Chem.* **10**, (1871) 206). — *Durch NH_3 und Brom*: N. Wolff (*Z. anal. Chem.* **22**, (1883) 520); Holthof (*Z. anal. Chem.* **23**, (1884) 49). — *Durch NH_3 und Wasserstoffperoxyd*: G. Rosenthal (*Z. anal. Chem.* **17**, (1878) 364); Carnot (*Bull. soc. chim.* [3] **1**, (1889) 277); Jannasch u. Gregory (*J. prakt. Chem.* **43**, (1891) 402); J. Barlow (*Chem. N.* **53**, (1886) 14); Jones (*Americ. Chem. J.* **12**, (1890) 275).

b) *Als MnS*: Rose-Finkener (*Handbuch* (1871) II. 76, 925); Meineke (*Z. angew. Chem.* **1**, (1888) 3); Murmann (*Monatsh.* **19**, (1898) 404); Carnot (*Bull. soc. chim.* [2] **32**, (1879) 161); Blum (*Z. anal. Chem.* **28**, (1889) 454); (Vgl. ferner bei MnS S. 275 u. ff.).

c) *Als $MnSO_4$*: H. Rose (*Pogg.* **110**, (1835) 125); Volhard (*Ann.* **198**, (1879) 328); Gooch u. Austin (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 264).

d) *Als $Mg_2P_2O_7$*: W. Gibbs (*Americ. J. sci* (*Sill*) [2] **48**, (1867) 216; *Z. anal. Chem.* **7**, (1868) 106); R. Fresenius (*Z. anal. Chem.* **11**, (1872) 415); Kessler (*Z. anal. Chem.* **18**, (1879) 8); Gooch u. Austin (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) [4] **6**, (1898) 233; *Z. anorg. Chem.* **18**, (1898) 339).

e) *Durch elektrolytische Fällung*: — Aus neutraler Lsg.: C. Luckow (*Z. anal. Chem.* **19**, (1880) 1). — Aus schwefelsaurer Lsg.: Rüdorff (*Z. angew. Chem.* **5**, (1892) 3, 197); A. Riche (*Compt. rend.* **85**, (1877) 226). — Aus salpetersaurer Lsg.: C. Luckow (*Z. anal. Chem.* **8**, (1869) 24); Classen u. von Reis (*Ber.* **14**, (1881) 1626); A. Riche (*Compt. rend.* **85**, (1877) 226; *Z. anal. Chem.* **17**, (1878) 206); Schucht (*Z. anal. Chem.* **22**, (1883) 492). — Aus essigsaurer Lsg.: Classen (*Ber.* **27**, (1894) 2075). — Aus Kaliumoxalatlsg.: Classen u. von Reis (*Ber.* **14**, (1881) 1630). — Aus Pyrophosphatlsg.: A. Brand (*Z. anal. Chem.* **28**, (1889) 581).

III. *Maßanalytische Bestimmung.* — 1. *Durch Oxydation von Manganosalzen mit $K_3Fe(CN)_6$*: Lenssen (*J. prakt. Chem.* **80**, (1860) 408); Fresenius (*Z. anal. Chem.* **3**, (1864) 209). — 2. *Durch $K_4Fe(CN)_6$*: L. Blum (*Z. anal. Chem.* **30**, (1891) 284). — 3. *Durch $KMnO_4$*: A. Guyard (*Bull. soc. chim.* **6**, (1863) 89; *Chem. N.* **8**, (1883) 292); *Z. anal. Chem.* **3**, (1864) 372); Kessler (*Z. anal. Chem.* **18**, (1879) 5); Morawski u. Stingl (*J. prakt. Chem.* **18**, (1878) 78); J. Volhard (*Ann.* **198**, (1879) 318); Särnström (*Berg- u. Hüttenm. Zeit.* **40**, (1881) 425); Schöffel u. Donath (*Oesterr. Zeitschr. für Berg- u. Hüttenw.* **31**, (1883) 229); Hampe (*Chem. Ztg.* **7**, (1883) 1104); N. Wolff (*Stahl u. Eisen* **4**, (1884) 702); Meineke (*Rep. anal. Chem.* **3**, (1883) 337, **5**, (1885) 1; *Z. angew. Chem.* **1**, (1888) 228); Moldenhauer (*Chem. Z.* **15**, (1891) 13); A. Longhi u. S. Camilla (*Gazz. chim. ital.* **27**, (1897) 87). — 4. Durch Silbernitrat: C. Rössler (*Ber.* **12**, (1879) 925).

5) *Nach Ueberführung der Manganoverbindung in hydratisches MnO_2 und Bestimmung des disp. Sauerstoffs*: Pattinson (*Z. anal. Chem.* **19**, (1880) 346); Beilstein u. Jawein (*Ber.* **12**, (1879) 1528); Hampe (*Chem. Ztg.* **7**, (1883) 1106; **9**, (1885) 1083); Gooch u. Austin (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1889) 253).

6) *Indirekte Bestimmung des Mn durch Bestimmungen des disp. Sauerstoffs.* — a) *Jodometrisch*: Mohr (*Maßanalyse* (1855) II. 209); Bunsen, *Jodometr. Methode von allg. Anwendbarkeit* (*Ann.* **86**, (1853) 260); Morawski u. Stingl (*J. prakt. Chem.* **18**, (1878) 101); Sherer u. Rumpf (*Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 48); De Koninck u. Lecrenier (*Z. angew. Chem.* **1**, (1888) 352; *Z. anal. Chem* **19**, (1880) 467); Hempel (*Ann.* **107**, (1858) 101); Pickering (*J. Chem. Soc.* **37**, (1880) 128); Diehl (*Dingl.* **246**, (1882) 196); G. Topf (*Z. anal. Chem.* **26**, (1887) 296). — b) *Durch Ferrosalz und $KMnO_4$*: S. bes. Pattinson (*Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 510). — c) *Durch Oxalsäure und $KMnO_4$*: Fresenius u. Will (*Neue Methoden zur Prüfung des Braunsteins usw.* 1843 (*Heidelberg*, C. F. Winter); Fresenius (*Quant. Analyse* (1877 bis 1887) VI. Aufl. II, 380) u. A. — d) *Durch H_2O_2 und $KMnO_4$*: Baumann (*Z. angew. Chem.* **3**, (1890) 72); Lunge (*Ber.* **18**, (1885) 1872). —

IV. *Gasometrische Bestimmung.* — Nach Ueberführung in ein höheres Oxyd von bestimmter Zusammensetzung, Zersetzung mit H_2O_2 und H_2SO_4 und Bestimmung des entwickelten Sauerstoffs: Lunge (*Z. angew. Chem.* **3**, (1890) 6; *Ber.* **18**, (1885) 1872); Vanino (ebendort S. 80); Baumann (*Z. angew. Chem.* **3**, (1890) 72); Carnot (*Compt. rend.* **116**, (1893) 1295; *Bull. soc. chim.* [3] **9**, (1893) 646).

V. *Colorimetrische Bestimmung.* — Durch Ueberführung in Permangansäure mit PbO_2: Pichard (*Compt. rend.* **75**, (1872) 1821); Ledebur (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **41**, (1882) 417); Marshall (*Chem. News* **83**, 76; *C.-B.* **1901**, I. 705); Walters (*Chem. News* **84**, 239; *C.-B.* **1902**, I. 68); Duffy (*Chem. News* **84**, 248; *C.-B.* **1902**, I. 70); Ramage (*Chem. News* **84**, 269; *C.-B.* **1902**, I. 224); Malette (*La revue techn.* **24**, 327; *Stahl u. Eisen* **23**, 1204; *J. B.* **1903**, 605).

VI. *Trennungen von den wichtigsten Metallen.* — Von den aus stark saurer Lösung durch H_2S fällbaren Metallen durch denselben:

Von Fe''' Al und Cr''': Durch $BaCO_3$: Schwarzenberg (*Ann.* **97**, (1856) 216). — *Von Fe''', Al*: Durch $(NH_4)_2CO_3$ und NH_4Cl: Schwarzenberg, a. a. O.; Herschel (*Ann. Chim. Phys.* **49**, (1857) 306). — Durch Na-Acetat, -Formiat, -Succinat: Reichardt (*Z. anal. Chem.* **5**, (1866) 64); Eggertz (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **26**, (1867) 187); Kessler (*Z. anal. Chem.* **11**, (1872) 258; **18**, (1879) 1); F. C. Müller (*Stahl u. Eisen* **6**, (1886) 98); R. B. Riggs (*Amer. J. sci.* (*Sill.*) [5] **43**, (1892) 135); H. Bradley (*Chem. N.* **75**, (1897) 75). — Durch Ammoniumacetat: Vgl. bes. C. G. F. Müller (*Stahl u. Eisen* **6**, (1886) 98). — Durch Ammoniak: Schwarzenberg a. a. O. — Durch $K_2C_2O_4$ und Essigsäure: Classen (*Z. anal. Chem.* **16**, (1877) 315; **18**, (1879) 175, 373). — *Von Fe'''*. Durch Na_2SO_4 oder $(NH_4)_2SO_4$: Kessler. a. a. O. — Durch $NaHCO_3$: Meineke (*Z. angew. Chem.* **1**, (1888) 327); Särnström (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **40**, (1881) 425). — Durch HgO: Volhard (*Ann.* **198**, (1879) 332). — Durch Ausschütteln mit Aether: Henriot (*Bull. soc. chim.* [3] **7**, (1892) 161); Rothe (*Stahl u. Eisen* **12**, (1892) 1052); Ledebur (ebendort **13**, (1893) 333). — Durch Nitroso-β-Naphtol: Ilinski u. v. Knorre (*Ber.* **18**, (1885) 2728); Meineke (*Z. angew. Chem.* **1**, (1888) 7, 259). — Durch Elektrolyse nach Classen, Riban, Brand vgl. unter II c); Käppel (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1898) 268). — *Von Al.* — Durch NaOCl: Rose-Finkener II. 103. — Durch $Na_2S_2O_3$: Chancel (*Compt. rend.* **46**, (1858) 987). — *Von Cr'''*: Durch oxydierendes Schmelzen oder Oxydation in wss. Lsg., vgl. bei Chrom.

Von Zn, Co, Ni. Durch H_2S: Smith u. Brunner (*Dingl.* **150**, (1858) 369); Klaye u. Deus (*Z. anal. Chem.* **10**, (1871) 200); Zimmermann (*Ann.* **199**, (1879) 3; **204**, (1880) 226); Hampe (*Chem. Ztg.* **9**, (1885) 543); Gibbs (*Z. anal. Chem.* **3**, (1864) 332); Wöhler (*Ann.* **89**, (1854) 376). — Durch Elektrolyse in saurer Lsg.: S. oben unter II, e; ferner bei Barreswill (*Ann. Chim. Phys.* [3] **17**, (1846); *Compt. rend.* **22**, (1846) 421). — *Von Zn und Ni.* Durch NH_3 und $(NH_4)_2CO_3$: Tamm (*Chem. N.* **26**, (1872) 37); Fresenius (*Z. anal. Chem.* **11**, (1870) 425); Classen (ebendort **18**, (1879) 175). — Durch NH_3 und Br, H_2O_2 oder Luft: Jannasch u. Gregory (*J. prakt. Chem.* [2] **43**, (1891) 402); Jannasch u. v. Cloedt (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 405, 410), Jannasch (ebendort **12**, (1896) 134). — *Von Co und Ni.* Durch KCN, KOH und H_2O_2: Jannasch u. Fransek (*Ber.* **24**, (1891) 3204); Jannasch u. Lehnert (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 134). — *Von Zn:* Naumann (*Z. anal. Chem.* **28**, (1889) 57). — *Von Co.* Durch Kaliumnitrit. Vgl. bei Kobalt.

Von den alkalischen Erd- und Alkalimetallen. — Durch Ammoniumsulfid. Vgl. unter II. b.

Von den Alkalimetallen. — Durch Ammoniumkarbonat oder durch $(NH_4)_2S$. Vgl. unter II. a, 2.

Zusammenfassende kritische Arbeiten über die Bestimmung und Trennung des Mangans: Vgl. u. a. Fresenius (*Z. anal. Chem.* **10**, (1871) 218); Lax (*Dissertation, Berlin* 1885); Meineke (*Z. angew. Chem.* **1888**, 219, 252; *J. B.* **1888**, 2550); Chemiker-Kommission (*Stahl u. Eisen* **12**, 290; *C.-B.* **1892**, I. 604); Rürup (*Chem. Ztg.* **20**, 285, 337; *J. B.* **1890**, 2154; *C.-B.* **1896**, I. 1144, 1178).

VII. *Spezielle Methoden.* — Analyse des Braunsteins, der Manganerze: Muspratt (*Techn. Chemie* (IV. Aufl.) Bd. 5, 1104); Fresenius (*Quant. Analyse* (VI. Aufl.) II 378); Lunge (*Chem. Techn. Untersuchungsmethoden* (IV. Aufl.) I. 422); des Weldon-Schlammes ebendort und besonders Post (*Ber.* **12**, (1879) 1539 u. Lunge (*Dingl.* **235**, (1880) 300). — Bestimmung des Mangans: In Eisen, Eisenerzen, Schlacken usw.: Wedding (*Eisenprobierkunst* (1894), Vieweg, *Braunschweig*); Blair (*Chem. Untersuchung des Eisens* (1892), Springer, *Berlin*); Ledebur (*Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien* (1903) *Vieweg, Braunschweig*). Vgl. auch u. a. v. Reis (*Z. angew. Chem.* **5**, (1892) 604, 672); Meineke (*Rep. anal. Chem.* **1886**, 252); Schneider (*Dingl.* **269**, (1888) 224). — In Chromeisen: Fresenius u. Hintz (*Z. anal. Chem.* **1890**, 28; *J. B.* **1890**, 2439). — In Wolframlegierungen: Ibbotson u. Brearley (*Chem. News.* **82**, 209; *C.-B.* **1900**, II. 1187); Ziegler (*Monit. scientif.* [4] **4**, 486, 600; *J. B.* **1890**, 2455). — In Bronzen: Walter u. Affelder (*J. Americ. Chem. Soc.* **25**, 632; *J. B.* **1903** 670); Jones (*J. Americ. Chem. Soc.* **15**, 414; *C.-B.* **1894**, 108, 229). — In Silikaten: Friedburg (*Chem. News* **62**, 22, 32; *J. B.* **1890**, 2379). — Im Cement: Heintzel (*Rep. anal. Chem.* **1883**, 107; *J. B.* **1883**, 1553) — Im Boden: Foerster (*Chem Ztg.* **28**, 457; *J. B.* **1904**, 706; *C.-B.* **1904**, II. 153). — In Phosphaten: Lasne (*Bull. soc. chim.* [3] **2**, 313; *J. B.* **1889**, 2366). — Im Trinkwasser: Baumann u. Holdefleiss (*Z. Unters. Nahr. u. Genussm.* **8**, 177; *C.-B.* **1904**, II. 852). — In Nahrungsmitteln; Stein (*Chem. Ztg.* **12**, 446; *C.-B.* **1888**, 645); Domergue u. Nicolas (*J. Pharm. Chim.* [5] **25**, 302; *C.-B.* **1892**, I. 834).

Mangan und Sauerstoff.

Uebersicht: Manganooxyd, MnO, S 233. — *Manganomanganioxyd*, Mn_3O_4, S. 241. — *Manganioxyd*, Mn_2O_3, S. 244. — *Mangandioxyd*, MnO_2, S. 248. — *Mangantrioxyd*, MnO_3, S. 261. — *Manganheptoxyd*, Mn_2O_7, S. 263. — *Mangantetroxyd*, MnO_4, S. 269. —

Ueber ein angebliches Suboxyd des Mangans, vgl. S. 226, oben.

A. ***MnO. Manganooxyd, Manganoxydul.*** a) *Wasserfreies.* — Natürlich als *Manganosit.* (Zusammensetzung s. S. 234.) — *Bildung und Darstellung.* 1. Aus Mn und CO bei 400 bis 500°, vgl. bei Mn, S. 227. — 2. Braunsteinstücke, welche man in einem Flintenlauf zum heftigen Hellrotglühen erhitzt, hinterlassen MnO. GEUTHER (*Jen. Zeitschr.* 2, 127; *J. B.* 1865, 266). Vgl. S. 249. — 3. Bei schwachem Glühen unter Luftabschluß hinterlassen $MnCO_3$, SCHEELE, Manganohydroxyd, H. DAVY, und Manganooxalat, BACHMANN, LASSAIGNE, GORGEU (*Compt. rend.* 106, (1888) 703; *Bull. soc. chim.* [2] 49, (1888) 664) MnO; bei Anwendung von getrocknetem Manganooxalat werden dabei genau gleiche Vol. CO_2 und CO entwickelt. LIEBIG (*Ann.* 95, 116; *J. B.* 1855, 379); KESSLER (*Z. anal. Chem.* 11, (1872) 270). — 4. Man glüht Mn_3O_4 (oder $MnCO_3$, ARFVEDSON) (oder MnO_2, WRIGHT u. LUFF (*J. Chem. Soc.* 33, (1878) 522) im Wasserstoffstrome, FORCHHAMMER, TURNER; vgl. FUCHS (*Schw.* 60, 345) und RAWACK (Atomgewicht des Mangans, S. 228), KESSLER; oder im CO-Strome, STAMMER (*Pogg.* 82, 135; *J. B.* 1851, 307). Künstlicher Braunstein wird schon bei 280°, das bei niedriger Temp. dargestellte Mn_3O_4 (B, Bild. [5], S. 241) schon bei 260° durch H zu MnO reduziert. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [5] 21, (1880) 232). — 5. Man setzt Mn_3O_4, Mn_2O_3 oder MnO_2, längere Zeit in einem Kohlentiegel einer schwachen Weißglühhitze aus. BERTHIER. — 6. Man verdampft eine Lsg. von $MnSO_4$ mit der äquivalenten Menge $MgCl_2$ unter Luftabschluß und erhitzt dann weiter, wobei Ströme von HCl entweichen. Der verbleibende Rückstand wird mit W. extrahiert, wobei $MgSO_4$ in Lsg. geht und MnO zurückbleibt, welches besonders geeignet zur Oxydation und nachherigen Cl-Darstellung ist. MACTEAR (*Chem. Ind.* 9, 77; *J. B.* 1886, 2064). — 7. Man glüht ein Gemenge von geschmolzenem $MnCl_2$ mit gleichviel Na_2CO_3 und etwas NH_4Cl bis zum Schmelzen und wäscht nach dem Erkalten mit W. aus. LIEBIG u. WÖHLER (*Pogg.* 21, (1831) 584). Nach KNAB (*Engl. Pat.*; *Chem. Ind.* 1878, 221; *J. B.* 1878, 1125) wird durch Erhitzen von Mn_2O_3 mit Schwefel unter Entweichen von SO_2 Manganooxyd gebildet, nach anderen Angaben entsteht so Manganoxysulfid. — Das amorphe Manganooxyd wird auf dieselbe Weise wie kristallisiertes MgO (vgl. dies), EBELMEN, oder durch Einwirkung von H, der mit sehr wenig HCl gemengt ist, bei Kirschrotglut, H. DEVILLE (*Compt. rend.* 53, 199; *J. B.* 1861, 8), in kristallisiertes übergeführt.

Eigenschaften. — Amorph blaßgrün, FORCHHAMMER, pistaziengrün, ARFVEDSON, berggrün, TURNER, dunkelgraugrün, BERZELIUS, grüngrau, LIEBIG u. WÖHLER, bald hellgraugrün, bald blaßgrau, GMELIN. Wenn aus Mn_3O_4 durch Glühen in H, darauf in N, und Erkaltenlassen in N dargestellt, zeisiggrünes, nicht hygroskopisches Pulver. WEEREN (*Dissert. Halle* 1890; *Stahl u. Eisen* 13, 559). Bei jedesmaligem Erhitzen blaßgelb, FORCHHAMMER. — Nach schwachem Glühen pulverig, nach stärkerem zusammengebacken. — Spez. Gew. 4.726, Herapath; 5.091, RAMMELSBERG (*Pogg.* 124, 513; *J. B.* 1865, 878). Schmilzt nach DESPRETZ (*Ann. Chim. Phys.* 43, (1855) 322) im Essenfeuer zu einer schön grünen M. zusammen. — Das kristallisierte MnO bildet smaragdgrüne, durchsichtige, diamantglänzende Reguläroktaeder. H. DEVILLE. — Der Manganosit ist undeutlich kristallinisch, doch auf den Durchgängen deutlich hexaedrisch. Frischer Bruch ist glänzend grün; dünnere Stücke lassen rubinrotes Licht durch. Härte 5 bis 6. Spez. Gew. 5.18. BLOMSTRAND (*Ber.* 8, (1875) 130). Mikrokristallinisch mit denselben regulären Formen wie Periklas vom Vesuv. SJÖGREN (*das.* 12, (1879) 1723). — Bildungs-

wärme 90.8 Kal. Le Chatelier (*Compt. rend.* **122**, 80; *J. B.* **1896**, 70). — Wird im H-Strom über 1200° zu metallischem Mn reduziert. Glaser (*Z. anorg. Chem.* **36**, (1903) 1). — Verliert für sich bei keiner Temp. O. — Wird bei heftiger Glühhitze durch C reduziert, nicht durch H, CO oder Aluminium, C. u. A. Tissier (*Compt. rend.* **43**, 1187; *J. B.* **1856**, 343), Moissan. — Das durch schwaches Glühen nach (4) erhaltene, nach Wright u. Menke (*J. Chem. Soc.* **37**, (1880) 28) noch Alkali enthaltende MnO, nicht das dichtere, zuvor der Weißglut ausgesetzte [und dadurch von Alkalien, welche fortsublimieren, befreite. Wright u. Menke], oder das nach (7) dargestellte, bräunt sich an der Luft bei gewöhnlicher Temp. in wenigen Tagen; wird es an der Luft, nicht bis zum Glühen erhitzt oder an einem Punkte mit einer glühenden Kohle berührt, so verglimmt es schnell zu Mn_3O_4. Scheele. Liebig. Das nach (4) aus Mn_3O_4 bei 260° durch H reduzierte verbrennt schon bei 140° unter Funkensprühen. Moissan. Das nach (3) aus Oxalat bei 200 bis 420° dargestellte ist pyrophorisch und gibt nach dem Verglühen und kurzen Rösten Mn_2O_3, bei stundenlangem Erhitzen an der Luft $2MnO,3MnO_2$. Gorgeu. Das dichtere MnO oxydiert sich bei schwachem Glühen an der Luft und liefert ohne Feuererscheinung 107.2 % Mn_3O_4 (Rechn. 107.51). Arfvedson. Das kristallinische MnO verhält sich ebenso und behält dabei Gestalt und Glanz. Deville. In O wird das MnO auch bei starker Glühhitze zu Mn_2O_3. Schneider (*Pogg.* **107**, 605; *J. B.* **1859**, 179). — Kochendes W. zersetzt nicht, Wasserdampf bildet bei Glühhitze H und Mn_3O_4. Regnault (*Ann. Chim. Phys.* **62**, (1861) 349). — $SiCl_4$ gibt beim Erhitzen glatt $MnCl_2$, Cl und SiO_2. Rauter (*Ann.* **270**, 236; *J. B.* **1892**, 647). — NO oxydiert ohne Erglühen zu hellbraunem Mn_3O_4, bei Gegenw. von Luft bildet sich auch mehr oder weniger Mn_2O_3. Sabatier u. Senderens (*Compt. rend.* **114**, 1429; *J. B.* **1892**, 587). NO_2 ergibt bei 350° Mn_2O_3. Sabatier u. Senderens (*Compt. rend.* **115**, (1892) 236). N_2O liefert Mn_3O_4. Sabatier u. Senderens (*Compt. rend.* **120**, 618; *Ber.* **28**, (1895) 407). Zusammenstellung: (*Ann. Chim. Phys.* [7] **7**, (1896) 348). — Zerfällt beim Glühen mit H_2S in W. und 123.66 % MnS (Rechn. 122.54), beim Glühen mit S in SO_2 und in Manganoxysulfid. Arfvedson. — Liefert mit Ammoniumpolysulfid bei 100° fleischrotes MnS. Priwoznik (*Ann.* **171**, 115; *J. B.* **1873**, 246). — Verwandelt HJO_4 in HJO_3, wobei Manganijodat niederfällt. Langlois (*Ann. Chim. Phys.* [3] **34**, 257; *J. B.* **1852**, 345). — Löst sich, wenn ganz frei von Mn_2O_3, in HCl ohne Chlorentwicklung, und leicht in wäßrigem NH_4Cl unter Entwicklung von NH_3, H. Rose, wobei es sich in $MnCl_2$ verwandelt. Santi (*Boll. Chim. Pharm.* **43**, 673; *C.-B.* **1904**, II. 1625). Wird durch NaOH und Cl bei 40 bis 50° zu $NaMnO_4$ oxydiert; unter 0° entsteht Mn_2O_3, welches sich, wenn die Temp. zunimmt, mit grüner Farbe als Na_2MnO_4 löst. Rivot, Beudant u. Daguin (*Ann. Min.* [5] **4**, (1853) 221). — In geschmolzenem B_2O_3 in kleiner Menge unl., in größerer jedoch zu einem klaren Glase lösl., bei noch größerer Menge wird die M. opak. Burgess u. Holt (*Chem. News* **88**, 269; *J. B.* **1903**, 550).

			v. Hauer.	Forchhammer.	Moissan.	Berzelius u. Arfvedson.	H. Davy.	Bergman.
Mn	55	77.47	77.46	76.16 bis 76.78	77.70	78.07	79	80
O	16	22.53						
MnO	71	100.00						

Der Manganosit enthält bis 98 % MnO, daneben FeO, MgO und sehr wenig CaO. Blomstrand.

b) *Wasserhaltig.* — Natürlich als *Pyrochroit*. Derselbe ist weiß, perlglänzend, blättrig wie Brucit, läuft an der Luft bronzefarben bis schwarz an. Dünne Splitter lassen Kerzenlicht fleischrot durchscheinen. Härte 2.5. Dana (*Syst.* 6. Ed. 253). Künstli Pyrochroit wird wie folgt erhalten: Man löst in einem Gefäße aus böhmi

Glase 300 g KOH (mit A. gereinigt; besser als NaOH!) in 500 ccm W., verdrängt die Luft durch H oder Leuchtgas, indem man gleichzeitig die Flüssigkeit auskocht, und tropft nach einigem Abkühlen eine Lsg. von 15 bis 17 g kristallisiertem $MnCl_2,4H_2O$ in 15 ccm W. hinzu; erhitzt man dann auf 160°, so erhält man eine klare Lsg., die beim Erkalten zu einer Kristallmasse erstarrt. Diese M. wird in einer H-Atmosphäre mit ausgekochtem W. ausgezogen, dann mit A., schließlich mit Ae. gewaschen und in gelinder Wärme im H-Strom getrocknet. — Bildet regelmäßige, hexagonale, stark abgeplattete Prismen von ca. 0.2 mm Durchmesser. Vollständig durchsichtig, schwach rötlich gefärbt, in reinem Zustande sehr langsam an der Luft veränderlich, bei Gegenwart von Alkali leichter oxydabel und sich dann braun bis schwarz färbend. Spez. Gew. bei 13° 3.258. De Schulten (*Compt. rend.* **105**, (1887) 1265).

1. Durch Zersetzung der Lsg. eines wäßrigen Manganosalzes mit KOH oder NaOH (s. unter c). — Fällt man $Mn(OH)_2$ aus einer Lsg., welche SO_3 und Cl enthält, so geht nur ersteres als Verunreinigung in den Nd. ein. Ist aber SO_3 nicht vorhanden, so wird auch Cl mit niedergerissen. Es findet keine einfache Umsetzung zwischen $MnCl_2$ und KOH statt, sondern der Vorgang ist ein komplizierter, bei welchem die Verteilung der Konstituenten abhängig ist von Temperatur, Konzentration und ihrer relativen Menge; die Erscheinung ist nicht auf Adhäsion zurückzuführen, sondern soll chemische Ursachen haben. Patten (*J. Americ. Chem. Soc.* **25**, 186; *C.-B.* **1903**, I, 788). — 2. Von Becquerel im Elektrokapillarapparate durch Wechselwirkung von $Mn(NO_3)_2$ auf KOH in biegsamen Blättchen erhalten. — Nach 1. weiß, flockig; verwandelt sich an der Luft schnell in braunes $Mn(OH)_3$, Weldon, (in Dioxydhydrat, Phillips), bei Gegenwart von $Ca(OH)_2$ und $CaCl_2$ in Calciummanganit Bei Gegenwart von W. und überschüssigem Manganosalz wird es rasch zu hydratisiertem Mn_3O_4, dann langsam zu hydratisiertem Mn_2O_3 (vgl. diese). Gorgeu (*Compt. rend.* **108**, (1889) 948; *Bull. soc. chim.* [3] **1**, (1889) 605). Nach Engler u. Weissberg (*Kritische Studien über Autoxydation* **1904**, 111) entsteht neben MnO_2 noch H_2O_2, welches dann weiter oxydierend wirkt. — Löslichkeit in W. $0{,}6 \cdot 10^{-4}$. Herz (*Z. anorg. Chem.* **22**, 279; *J. B.* **1899**, 697). — Beim Kochen von $Mn(OH)_2$ mit W. und S bildet sich MnS_2O_3. Senderens (*Bull. soc. chim.* [3] **6**, 800; *J. B.* **1891**, 386). — Wird in frisch gefälltem Zustande durch Na_2S schwierig, durch $(NH_4)_2S$ leicht in MnS verwandelt. Muck (*Zeitschr. Chem.* **1870**, 6; *J. B.* **1870**, 331). — Wirkt nicht reduzierend auf NO. Kuhlmann (*Dingl.* **211**, 25), vgl. S. 234. — Löst sich mit alkalischer Reaktion in einer Lsg. von $MnCl_2$, Post, und in $CaCl_2$. — Ueber Gleichgewichtserscheinungen mit Ammoniumsalzen, Herz (*Z. anorg. Chem.* **21**, 243; **22**, 279; *J. B.* **1899**, 697). — Bildungswärme $Mn + O + H_2O = Mn(OH)_2 + 94.7$ Kal. Le Chatelier. Neutralisationswärmen gegen H_2SO_4 26.48 Kal., gegen HCl 22.95 Kal., HNO_3 22.95 Kal., $H_2S_2O_6$ 22.78 Kal. Thomsen (*Thermochem. Unters.* III, 270). —

		De Schulten.
MnO	79.78	79.65
H_2O	20.22	20.09
MnO,H_2O	100.00	99.74

c) *Manganosalze, Manganoxydulsalze.* 1. *Darstellung, Färbung, Löslichkeit.* — Durch Auflösen von $MnCO_3$ in SS. oder vielfach bei Einw. einer S. auf die höheren Oxydationsstufen des Mn, wobei O oder, bei Anwendung von HCl, eine äquivalente Menge von Cl frei wird. Meistens in W. lösl. und blaßrosenrot oder farblos. Die nicht in W. löslichen Salze lösen sich in HCl; schmecken salzig bitter, schwach zusammenziehend. Die normalen röten Lackmus nicht.

Ansichten über die Natur der Färbung. — Fromherz u. Brandes führen den Farbenunterschied gleich zusammengesetzter Manganosalze darauf zurück, daß die roten Salze eine höhere Oxydationsstufe des Mn beigemischt enthalten. Bei wiederholtem Fällen

mit K_2CO_3 und Auflösen in H_2SO_4 oder HCl erhält man zuletzt farblose Kristalle von $MnSO_4$ oder $MnCl_2$, indem jedesmal ein Teil des höheren Oxyds in O und MnO zersetzt wird. Fromherz. Umgekehrt läßt sich das rote Salz nicht durch Kochen mit H_2SO_4 entfärben, auch nicht mittels SO_2, Gmelin, oder H_2S, Berzelius (*dessen J. B.* **11**, 186). Auch das wiederholt aus saurer Lsg. umkristallisierte $MnCl_2$ ist rot, was mit einer höheren Oxydationsstufe nicht vereinbar ist. Jörgensen. Das rote $MnSO_4$ liefert beim Glühen und Wiederauflösen oder beim Kochen seines Pulvers mit A. oder Ae. oder seiner Lsg. mit wenig Zucker farblose Kristalle. Rote Kristalle werden vorzüglich durch Lösen des mit Oel und Kohle geglühten Braunsteins in H_2SO_4, farblose beim Glühen von Braunstein mit konz. H_2SO_4 erhalten. Brandes. Brandenburg (*Schw.* **14**, 336) erhielt beim Glühen des Braunsteins mit rauchender H_2SO_4 und bei Gegenwart von Spuren Kupfer das rote, mit englischer H_2SO_4 das farblose Salz. Gmelin erhielt immer rote Kristalle beim Glühen von Braunstein mit rauchender oder englischer H_2SO_4; dieselben geglüht und wieder gelöst, oder mit SO_2 behandelt, oder zwei Stunden mit Zucker gekocht lieferten unverändertes rotes Salz. Auch erhielt Wöhler (*Berz. J. B.* **11**, 186) aus einer und derselben Lsg., beide Salze in scharfen und großen Kristallen neben und aufeinander gewachsen. So auch Schiff (*Ann.* **118**, (1861) 365). Bisweilen soll die rote Farbe von einem höheren Manganoxyd herrühren und verschwindet dann durch SO_2 oder organische Substanzen, bisweilen aber von einer Spur Kobalt. Immer behalten die Kristalle, auch wenn sie einzeln farblos erscheinen, bei größeren Mengen eine schwach rötliche Farbe. Völker (*Ann.* **59**, (1846) 27). — Die rosenrote Färbung ist den kristallisierten Manganosalzen eigentümlich; die farblosen Kristalle sind unrein (enthalten etwas Nickel, bei 8 T. Nickel auf 1000 Mangan sind sie farblos). Die amorphen Manganosalze sind auch in reinem Zustande farblos, liefern aber gefärbte Kristalle. Gorgeu (*Ann. Chim. Phys* [3] **42**, 70; *J. B.* **1853**, 358). Burin du Buisson (*J. Pharm.* [3] **28**, 345; *J. B.* **1855**, 380) meinte zwar früher, nur die wasserfreien Salze seien farblos, trat aber später, wie Gorgeu (*J. Pharm.* [3] **37**, 253; *J. B.* **1860**, 166) mitteilt, Gorgeu's Anschauung bei. Vgl. auch Schwerdtfeger (*N. Jahrb. Pharm.* 2, 18 u. 30; *J. B.* **1854**, 353). Reithner (*Pharm. Viertelj.* **4**, 377; *J. B.* **1855**, 380).

Verhalten in der Hitze. — Einige Manganosalze halten starke Glühhitze aus, ohne Zersetzung zu erleiden. Sie verhalten sich gegen Flüsse wie die Oxyde des Mangans (s. Mangan und Natrium). Manganokarbonat, -oxalat, -acetat und -tartrat geben bei der Zersetzung durch Erhitzen bei niederer Temp. MnO; $MnFl_2$ gibt Mn_3O_4; $MnBr_2$ und MnJ_2 geben Mn_2O_3; $MnCl_2$ gibt anfangs ein Oxychlorid, $MnCl_2,2Mn_2O_3$, darauf Mn_2O_3; durch Glühen bei höherer Temp. werden stets höhere Oxyde erhalten. Gorgeu (*Compt. rend.* **106**, (1888) 703; *Bull. soc. chim.* [2] **49**, (1888) 668).

Verhalten bei der Elektrolyse, gegen direkte und indirekte Oxydationsmittel usw. — In neutraler Lsg. oxydieren sie sich nur sehr wenig an der Luft. Mäßig konz. neutrale Lsgg. der Manganosalze trüben sich an der Luft, im Lichte schneller als im Dunkeln, unter Abscheidung von Mn_2O_3; nur das Nitrat scheidet ein höheres Oxyd, $2MnO,3MnO_2$, aus. Die Abscheidung kommt nach einigen Tagen zum Stillstand und ist immer nur sehr gering gegenüber der in Lsg. befindlichen Menge MnO-Salz (beim Sulfat, Nitrat, Chlorid 1 bis 2 pro mille, beim Acetat 4 bis 7 pro mille). In konz. Lsg. ist die Abscheidung noch 3 bis 5 mal geringer. In der Hitze unterbleibt diese Zersetzung überhaupt, nur beim Acetat findet sie statt und zwar hier stärker als in der Kälte. — Jod in KJ-Lsg. greift die Manganosalze nicht an, nur etwas das Karbonat, stärker das Hydroxyd. Gorgeu (*Compt. rend.* **108**, (1889) 948). — HNO_3 oxydiert die Manganosalze nicht, wohl aber viele andere Oxydationsmittel: so scheiden sie bei der Elektrolyse am + Pol Dioxyd ab. Fischer (*Kastn. Arch.* **16**, 219). Riche (*Bull. soc. chim.* [2] **29**, (1878) 378). S. ferner S. 252). — Bei der Elektrolyse der Lsgg. entstehen an der Anode Manganisalze oder braune Hydrate des MnO_2, in verd. Lsgg. der Salze starker Säuren und bei reichlichem Ueberschuß an Säure entsteht unter 80° auch Permangansäure. Elbs (*Z. Elektrochem.* **7**, 260; *C.-B.* **1900**, II. 1225). (Vgl. auch $MnSO_4$). Bei der Elektrolyse zwischen Platinelektroden bildet sich nur MnO_2,H_2O, dem bei weiterer Elektrolyse W. entzogen wird. Nur in sehr verdünnter und stark HNO_3-haltiger Lsg. bildet sich quantitativ Permanganat. Schucht (*Z. anal. Chem.* **1883**, 485; *J. B.* **1883**, 1513). Unter besonderen Bedingungen bildet sich auch nur dreiwertiges Mn. Vgl. z. B. Cäsiummanganalaun. — Die sauerstoffübertragende Wirkung von Mn-Salzen,

emessen durch Absorption mittels stark verd. Gallussäurelsg., ist bei Ab-resenheit von Alkali kaum merklich, wird aber durch Zusatz von Spuren lkali beträchtlich und wächst proportional der Menge des zugesetzten Alkalis, bis dasselbe schließlich an einer gewissen Grenze deutlich hemmend wirkt. Die Reaktion kann schon durch Spuren von As_2O_3 (1 : 500000) verzögert werden, ebenso durch $HgCl_2$, H_2S und HCN. Trillat (*Compt. rend.* **137**, 922; *C.-B.* **1904**, I. 78). Auch Albuminoide, wie Eiereiweiß vermehren die Reaktionsfähigkeit und können die Wirkung des Alkalis ersetzen, was bei sauer reagierenden Albuminoiden, wie der Handelsgelatine, auffällig ist. Trillat (*Compt. rend.* **138**, 94; *C.-B.* **1904**, I. 499). Durch Erhitzen wird diese Wirkung aufgehoben, mit der Zeit tritt sie jedoch wieder ein. Trillat (*Compt. rend.* **138**, 274; *C.-B.*, **1904**, I. 714). — Eisenhaltige, genau neutrale Mn-Lsgg. scheiden beim Stehen an der Luft alles Fe in Gestalt basischen Salzes ab; das Mn wirkt hierbei wohl als O-Ueberträger. Kassner (*Arch. Pharm.* **242**, 407; *J. B.* **1904**, 711). — Ozon färbt mit Manganosalz getränktes Papier braun unter Bildung von Dioxyd, Schönbein (*Pogg.* **77**, 466; *J. B.* **1848** u. **1849**, 952); aus den Lsgg. fällt es Dioxydhydrat, Jannasch u. Gottschalk (*Ber.* **37**, (1904) 3111). — Sämtliche Mangansalze geben mit Ozon drei Arten von Produkten: a) einen braunen oder schwarzen Nd., bei Anwendung von konz. Lsgg. Derselbe besteht aus MnO_2, wenn überschüssiges O_3 angewandt wurde, andernfalls wechselt seine Zusammensetzung mit der Natur des Salzes. 2. Eine violette Lsg. von Permangansäure, besonders leicht in verd. Lsgg., doch soll die Verdünnung nicht 1 : 3000 überschreiten. 3. Eine gelbe oder braune Lsg., bei Verdünnungen von 1 : 30000 bis 600000; das in W. gelöste Oxyd entspricht dann der Zusammensetzung Mn_3O_8 oder Mn_4O_{11}. Mailfert (*Compt. rend.* **94**, 860, 1186; *J. B.* **1882**, 224). — Etwas anders verläuft die Reaktion, wenn die Lsg. von $MnSO_4$ mit H_2SO_4 angesäuert wird. Die Permanganatbildung tritt hier leichter ein und bei einem Gehalt von 10 % H_2SO_4 fällt gar kein Dioxydhydrat mehr aus. Bei mehr als 30 % H_2SO_4 bildet sich anstatt Permanganat Manganisulfat; in sehr konz. Mn-Lsgg. erhält man stets Ndd., wenn nicht mindestens 50 % H_2SO_4 zugesetzt sind, anderenfalls entsteht Manganisulfat. Aehnlich verläuft die Einwirkung auf $Mg(NO_3)_2$ und HNO_3, auf $MnCl_2$ und HCl, hier bei höherer Konz. der HCl Chlorentwicklung verursachend; dagegen wird Manganoacetat auch in saurer Lsg. nicht zu Permanganat oxydiert. Maquenne (*Compt. rend.* **94**, 795; *J. B.* **1882**, 303). — H_2O_2 fällt Mangandioxyd aus essigs. Manganosalzlsgg., Rosenthal (*Dingl.* **225**, 154; *J. B.* **1877**, 1037); genaueres über die Zusammensetzung dieser Fällung vgl. S. 252, 266. —

Chlor scheidet beim Einleiten in die verdünnten heißen, neutralen oder möglichst schwach sauren, am besten schwach essigsauren Lsgg. Dioxydhydrat ab unter gleichzeitiger [vorhergehender, Volhard (*Ann.* **198**, (1879) 356)] Bildung von $HMnO_4$. Vgl. Stromeyer (*Schw. N. F.* **21**, 223); Schiel (*Americ. J. Sci.* (*Sill*) [2] **15**, 275; *J. B.* **1852**, 673). Rivot, Beudant u. Daguin (*Ann. min.* [5] **4**, 221; *J. B.* **1853**, 653); H. Rose (*dessen Traité de chim. anal. Paris* **1862**, **2**, 107); Fresenius (*Z. anal. Chem.* **11**, (1872) 295). — Ebenso wirkt auch Br, und zwar schon in der Kälte, Kämmerer (*Ber.* **4**, 218; *J. B.* **1871**, 866). Waage (*Z. anal. Chem.* **10**, (1871) 206); Morrell (*Amer. Chem.* **5**, 213; *J. B.* **1874**, 988); Riley (*Ber.* **10**, (1877) 911). Ueber Einwirkung von Cl und Br auf Manganosalze vgl. auch $MnCO_3$. — Löst man eine MnO-Verb. in rauchender Salzsäure, kocht auf und gibt 1 bis 2 Tropfen HNO_3, D. 1.35 bis 1.40 hinzu, so tritt Dunkelgrünfärbung auf (Bildung von $MnCl_4$), noch erkennbar bei 1 mg Mn in 1 ccm Lsg., vgl. auch $MnCl_4$. de Koninck (*Bull. de l'assoc. belge de Chim.* **16**, 94; *C.-B.* **1902**, II. 14). — BaO_2 ruft in Lsgg. sofort eine stürmische O-Entwicklung hervor, Kwasnik (*Arch Pharm.* **229**, 573; *J. B.* **1891**, 485). — Chlorkalk oder Chlornatron fällen Dioxydhydrat, Phillips, ebenso wirkt auch Bromnatron, sehr langsam $HClO_3$, Balard, Pelouze. Mit NaOBr tritt noch

in sehr verdünnten Lsgg. in der Kälte eine braunschwarze Fällung auf, beim Kochen entsteht Permanganatfärbung; beim Filtrieren durch Asbest oder Glaswolle erhält man eine rote, durch Papier eine grüne Flüssigkeit. Denigès (*Z. anal. Chem.* **31**, (1892) 316; *J. B.* **1892**, 2538). —

Es oxydieren HJO_4, $HBrO_3$, Rammelsberg, oder $KBrO_3$ und konz. H_2SO_4, oder, in der Hitze, $KClO_3$ und konz. H_2SO_4 (bei sehr wenig $KClO_3$ entsteht nur eine rötliche Färbung), Simon (*Repert.* **65**, 208). Löst man das Salz in verd. H_2SO_4 und fügt einige Kriställchen $KBrO_3$ hinzu, so nimmt die Flüssigkeit schon in der Kälte eine rotviolette Farbe an, die mit der Zeit deutlicher wird. Vitali (*Boll. Chim. Farm.* **37**, 545; *C.-B.* **1898**, II. 942). Noch $^1/_{10000}$ n. $MnCl_2$-Lsg. wird durch KJO_4 rot gefärbt; bei stärkerer Konz. entsteht ein roter Nd., der sich in HCl unter Entwicklung von etwas Cl löst, von NaOH schnell, von NH_3 langsam in Mangandioxydhydrat verwandelt wird, Benedikt (*Americ. Chem. J.* **34**, 581; *C.-B.* **1906**, I. 500). Beim Erwärmen wirken oxydierend $KClO_3$ und HNO_3, Hannay (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 269), oder Cerinitrat, welches auch aus den verdünntesten Manganosalzlsgg. Dioxydhydrat abscheidet, Holzmann (*J. prakt. Chem.* **75**, 340); oder stark alkalisches $K_3Fe(CN)_6$, Lenssen (*J. prakt. Chem.* **80**, 408; *J. B.* **1860**, 655), oder, wenigstens bei $MnCl_2$, gefälltes HgO, Rube (*J. prakt. Chem.* **94**, 246; *J. B.* **1865**, 211).

Ueber Reaktionen verschiedener MnO-Salze mit frischgefälltem HgO, Mailhe (*Compt. rend.* **132**, 1560; *C.-B.* **1901**, II. 266). Ueber Oxydation durch Schmelzen mit KNO_3 und Na_2CO_3 vgl. K_2MnO_4.

Mit $(NH_4)_2S_2O_8$ entsteht MnO_2 neben geringen Mengen von Permanganat; bei Gegenwart einer geringen Menge Silbersalz entsteht jedoch noch in Verdünnung von $^1/_{1000}$ mg in 1 ccm Flüssigkeit deutliche Permanganatfärbung. Marshall (*Chem. News* **83**, 76; *C.-B.* **1901**, I. 705). Ueber die Oxydation der Manganosalze durch Persulfate in saurer Lsg. Baubigny (*Compt. rend.* **135**, (1902) 995, 1110; **136**, (1903) 449, 1662). — Auch $KMnO_4$ scheidet aus verdünnten, schwach sauren oder neutralen Manganosalzlösungen alles Mn als Dioxydhydrat aus und wird dabei selbst zu solchem reduziert: $3MnO + Mn_2O_7 = 5MnO_2$. Forchhammer (*Overs. o. Danske Vid. Selsk. Forh.* **1856**, 91). Guyard (*Bull. soc. chim.* **6**, 89; *J. B.* **1863**, 679). Vgl. Fresenius (*Z. anal. Chem.* **11**, (1872) 413). Volhard (*Ann.* **198**, (1879) 318). Vgl. jedoch S. 254. — PbO_2 gibt gleichfalls Mangandioxydhydrat, Schönbein (*Pogg.* **78**, (1849) 162), und zwar langsam in der Kälte, schneller in der Hitze, vollständig auch bei Gegenwart von freien Mineralsäuren, außer HNO_3, Gibbs (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) [2] **14**, 204; *J. B.* **1852**, 728), und H_2SO_4, Parkinson (*Ann.* **86**, 62; *J. B.* **1852**, 730), wobei sich $HMnO_4$ bildet. Beim Erwärmen mit PbO_2 und reichlich verd. HNO_3 zeigt sich eine nur Spuren MnO enthaltende Lsg. nach dem Absitzen des überschüssigen PbO_2 intensiv purpurrot gefärbt durch Bildung von $HMnO_4$. W. Crum (*Ann.* **60**, (1846) 219). Löst man ein MnO-Salz in 10 ccm W., fügt 2 ccm HNO_3 1, 2 hinzu, kocht und gibt zu der noch heißen Lsg. etwas PbO_2, so kann man durch die auftretende Permanganatfärbung noch 0.003 bis 0.004 g Mn erkennen. Meerburg (*Chem. Weekbl.* **2**, 639; *C.-B.* **1905**, II. 1466). Die Färbung ist noch bei $^1/_{100000}$ Mn deutlich; Gegenwart von NH_4Cl, HCl (oder H_2SO_4, Barfoed) in größerer Menge verhindert die Reaktion, Ueberschuß von Nickel verdeckt die Färbung, welche auch an der Luft und im Lichte allmählich verschwindet. Gibbs (*Americ. Chem. J.* (*Sill*) [2] **14**, 204; *J. B.* **1852**, 728). Vgl. auch Chatard (*Chem. News* **24**, 196; *J. B.* **1871**, 928); Pichard (*Compt. rend.* **75**, 1821; *J. B.* **1872**, 909); Deshayes (*Bull. soc. chim.* [2] **29**, 541; *J. B.* **1878**, 1062); Boussingault (*Ann. Chim. Phys.* [5] **5**, (1854) 190); Volhard (*Ann.* **198**, (1879) 354); und Bildung von $HMnO_4$. Nach H. Rose (*Pogg.* **105**, 289; *J. B.* **1858**, 171) rührt die Färbung nicht von $HMnO_4$, sondern von Manganinitrat her. Doch zeigt nach Hoppe-Seyler (*J. prakt. Chem.* **90**, 303; *J. B.* **1863**, 228) die rote Lsg. die fünf Absorptionsstreifen der $HMnO_4$, und zwar ist das Mn durch diese St- noch bei einem Gehalt von $^1/_{250000}$ neben Cr und Fe zu erkennen. H. Vogel (*Ber.* **8**, (1875) Auch oxydiert die rote Lsg., nicht aber gelöstes Manganinitrat (? Ephr.), mit KC

tigt und mit Chromoxydkali erhitzt, letzteres zu K_2CrO_4. BRAUN (*Z. anal. Chem.* **7**, (1868) 342). ch der Umstand, daß die rote Flüssigkeit mit $BaCO_3$ eine bleifreie, noch rote Lsg. des ryumsalzes, daß diese mit Na_2CO_3 gefällt, eine ebenfalls rote Lösung des Natriumsalzes ert, die in verschlossenen Gefäßen ebenso beständig wie eine Chamäleonlösung ist, zeigt, ß $HMnO_4$, nicht aber ein Manganisalz vorliegt. BARFOED (*Privatmitteilung an Kraut*). — ch leichter als PbO_2 oxydiert Wismutsäure das Manganooxyd zu $HMnO_4$, d zwar nicht nur in salpetersaurer, sondern auch in schwefelsaurer Lsg. i gewöhnlicher Temp., und selbst in salzsaurer, hier jedoch bei stärkerer Cl nur vorübergehend, bei genügend verd. Säure hält sich die rote, über m basischen Wismutchlorid stehende Flüssigkeit mehrere Stunden. BARFOED *rivatmitteilung an Kraut*). Wird eine, Spuren Manganooxyd enthaltende Flüssigkeit t konz. Natriumpyrophosphat und PbO_2 gemischt und nach Zusatz von HCl gelinde errmt, so wird sie blauviolett. Natriummetaphosphat, statt des Pyrophosphats angendt, färbt rotviolett, Na_2HPO_4 braun; letztere Mischung setzt einen schwarzbraunen stallinischen Nd. ab. BRAUN (*Z. anal. Chem.* **6**, 73; **7**, 340; *J. B.* **1867**, 845; **1868**, 228). — $_2O_2$ führt geringe Mengen von MnO-Salzen scheinbar quantitativ in n_2O_7 über; größere Mengen bilden nur vorübergehend diese Säure, worauf eduktion zu MnO_2 eintritt; diese Reaktion ist nicht immer quantitativ. Die berführung von MnO-Salzen in Mn_2O_7 gelingt quantitativ, wenn man die MnO-Salzlsg. ter Rühren in ein Gemisch von Silberperoxydnitrat (8.6 mal die ber. Menge) und HNO_3 1, 2 fließen läßt und danach auf dem Wasserbade erhitzt. KÜHLING (*Z. angew. Chem.* , 1145; *J. B.* **1903**, 611). Beim Schmelzen von Manganosalzen mit syruser H_3PO_4 und etwas KNO_3 entsteht ein amethystfarbenes Glas: Empfindhkeitsgrenze $^1/_{100}$ mgr. ROSE (*Pogg.* **105**, (1858) 289); BARRESWIL (*Compt. nd.* **44**, (1857) 677). Vgl. a. S. 264. —

Verhalten gegen Metalle. — Aus gelösten Manganosalzen läßt sich das n infolge seiner wasserzersetzenden Eigenschaften durch andere Metalle um reduzieren. Jedoch scheidet Zn metallisches Mn ab, POUMARÈDE (*Compt. rend.* 949). Mg fällt leicht Mn aus neutralem $Mn(NO_3)_2$ oder $MnCl_2$ unter Gasentwicklung. wirkt in der Kälte kaum, beim Erwärmen wenig auf das Nitrat, leicht auf das Sulfat, gleich auf das Chlorid. MAACK (*Ueber d. Verhalten des Magnesiums und des Aluminiums en Salzlösungen, Göttingen* **1862**, 29). Metallisches Magnesium, welches sich vorteilhaft einer Asbesthülse befindet, schlägt aus Lsgg. von Mn-Salzen das Mn quantitativ nieder. ARREN (*Chem. News* **60**, 187; *J. B.* **1889**, 2309; *Chem. News* **61**, 183; *Ber.* **23**, (1890) 560). BBS u. SMITH (*J. Americ. Chem. Soc.* **16**, 822; *J. B.* **1894**, 638) fanden jedoch, daß, wenn man zu Lsg. von $MnCl_2$ in W. A. oder A. und Ae. setzt und dann zwei Stunden mit metallischem stehen läßt, kein metallisches Mn, sondern ein hydratisches Oxyd gefällt worden ist über konnten bereits ROUSSIN (*J. B.* **1866**, 170); COMAILLE (*Compt. rend.* **63**, 556; *J. B.* **1866**,), und KERN (*Chem. News* **33**, (1876) 236) auf solche Weise kein metallisches Mn erhalten, hrend PHIPSON (*J. B.* **1864**, 192) mittels Mg das Mn aus MnO-Salzlsgg. regulinisch abscheiden nnte und POUMARÈDE (*Compt. rend.* **22**, (1846) 949) dasselbe Resultat durch Zn erreichte. —

Verhalten gegen Alkalien. — KOH oder NaOH fällen aus Manganosalzen eißes, auch bei Ueberschuß von Alkali säurehaltiges $Mn(OH)_2$, in überhüssigem KOH oder NaOH nicht, in NH_4-Salzen leicht lösl., sich an der uft zu braunem Mn_2O_3 oxydierend. Gegenwart von viel Glycerin hindert die llung mit NaOH nicht, aber der Nd. löst sich dann an der Luft mit roter Farbe. DONATH *ingl.* **229**, (1878) 542). Zusatz einer konz. Lsg. von Gummi arabicum verhindert die Fällung s Hydroxyds. LEFORT u. THIBAULT (*Pharm. J. Trans.* [3] **13**, (1882) 301). — NH_3 fällt s neutralen Lsgg. nur einen Teil des Mn als weißes, in überschüssigem H_3 unl., sich an der Luft bräunendes $Mn(OH)_2$; hinreichend saure oder mmoniumsalz enthaltende Lsgg. von Manganosalzen werden nicht gefällt, ch löst sich das durch ein Alkali gefällte $Mn(OH)_2$ in NH_4-Salzen unter eiwerden von NH_3 wieder auf. Beigemischtes Oxydhydrat bleibt dabei zurück. er solche ammoniakalische Manganosalzlsgg. setzen an der Luft allmählich es Mn als braunes Oxyduloxydhydrat ab (III, 2, 243). Dimethylanilin verhält h wie Ammoniak. VINCENT (*Bull. soc. chim.* [2] **33**, (1880) 156). Bei Gegenwart n Weinsäure fällt überschüssiges NH_3 die Manganosalze nicht; die Lsg. rbt sich an der Luft dunkelbraun ohne Fällung. H. ROSE. — N_2H_4,H_2O

fällt braunes Hydroxydul. CURTIUS u. SCHRADER (*J. prakt. Chem.* [2] 50, (1894) 321).

Verhalten gegen Karbonate. — Alkalikarbonate fällen weißes $MnCO_3$, an der Luft in der Kälte ziemlich haltbar, sich beim Erhitzen etwas bräunend. Vgl. $MnCO_3$. Die Fällung ist in der Kälte und besonders bei Gegenwart von Ammoniumsalzen unvollständig. Weinsäure hindert die Fällung nicht. H. ROSE. Ammoniumkarbonat fällt die neutrale, NH_4Cl-haltige Lsg. vollständig. H. TAMM (*Americ. Chemist* 3, 145; *J. B.* 1872, 910). FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* 11, (1872) 425). $KHCO_3$ fällt die konz. Lsg. sogleich, trübt die verd. wenig, und nicht oder doch erst nach längerer Zeit, wenn sie freie Säure enthält, wodurch CO_2 frei wird. $CaCO_3$ fällt auch in der Hitze nicht. FUCHS (*Schw.* 62, 192). $BaCO_3$, DEMARÇAY, H. ROSE, $SrCO_3$, $CaCO_3$, $MgCO_3$ fällen in der Kälte zwar nicht, in der Hitze vollständig. DEMARÇAY (*Ann.* 11, (1834) 240). $MnSO_4$ wird bei Abwesenheit von O durch $CaCO_3$ bei gewöhnlicher Temp. auch bei monatelanger Einwirkung nicht zersetzt, bildet aber beim Erhitzen über 100° $CaSO_4$ und $MnCO_3$ (s. letzteres). HOPPE-SEYLER. $MgCO_3$ und noch schneller MgO fällt beim Kochen das Mangan vollständig. DÖBEREINER (*Schw.* 63, 482). Nach BAUCK (*Anal. d. Salzsoolen von Colberg, Göttingen* 1860, 52; *J. B.* 1860, 654) fällen $CaCO_3$, $BaCO_3$ und basisches Magnesiumkarbonat verdünnte neutrale Manganosalze schon in der Kälte.

Na_2HPO_4 fällt weißes, sich an der Luft nicht bräunendes $MnHPO_4$ (bis zur 500-fachen Verdünnung, PFAFF); aus NH_4Cl-haltigen, ammoniakalisch gemachten Lsgg. scheidet es $MnNH_4PO_4$ ab.

Verhalten gegen H_2S und Schwefelverbindungen. — H_2S bringt in neutralen Manganosalzen von starken Säuren keinen Niederschlag hervor. Nur in neutralem Manganoacetat entsteht nach einiger Zeit ein wenig MnS, das durch Zusatz von wenig freier Säure verschwindet. WACKENRODER (*N. Br. Arch.* 16, 114). — $(NH_4)_2S$ fällt fleischrotes MnS, unl. im Ueberschuß des Fällungsmittels, sehr leicht lösl. in verd. Säuren, auch in verd. Essigsäure, sich an der Luft oxydierend und dabei braunschwarz werdend. Auch die Fällung des Sulfides wird durch konz. Lsg von Gummi arabicum verhindert. LEFORT u. THIBAULT. Gegenwart von Alkalicitrat verhindert die Fällung ganz oder teilweise. SPILLER (*Chem. Soc. Qu. J.* 10, 110; *J. B.* 1857, 569). Auch die Lsg. von Manganopyrophosphat in Natriumpyrophosphat wird nicht durch $(NH_4)_2S$ gefällt. H. ROSE. Vgl. ferner TERREIL (*Compt. rend.* 45, 652; *J. B.* 1857, 593); CLASSEN (*Z. anal. Chem.* 8, 370; *J. B.* 1869, 887); HOW (*Chem. News* 19, 137; *J. B.* 1869, 887); FRESENIUS (*J. prakt. Chem.* 82, 267; *Z. anal. Chem.* 11, 419) und MnS (III, 2, 275). Reine Manganosalze werden beim Erhitzen mit $Na_2S_2O_3$ auch unter Druck nicht verändert. GIBBS (*Sill. Am. J.* [2] 37, 346; *J. B.* 1864, 184). Nach NORTON (*Z. anorg. Chem.* 28, (1901) 223) bildet sich teilweise MnS. — SO_2 ist ohne fällende Wirkung; durch Sättigung mit NH_3 erscheint ein weißer, sich in überschüssigem SO_2 lösender Nd., der sich aus letzterer Lsg. beim Stehen, schneller beim Kochen wieder abscheidet. — $NaHS_2O_4$ ist scheinbar ohne Einwirkung. BRUNCK (*Ann.* 336, 281; *C.-B.* 1905, I. 11).

Oxalsäure fällt aus konz., nicht aus verd. Lsg. nach einiger Zeit weißes kristallinisches Manganooxalat, in HCl oder H_2SO_4, nicht in Oxalsäure [oder Alkohol, GIBBS (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) [2] 44, 213); vgl. FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* 11, (1872) 414)] lösl. Dagegen fällt $K_2C_2O_4$ nach CLASSEN (*Z. anal. Chem.* 16, (1877) 315, 471; 18, (1879) 175) alles Mn als MnC_2O_4, in überschüssigem $K_2C_2O_4$ lösl., daraus durch konz. Essigsäure fällbar.

Verhalten gegen Cyanide. — KCN fällt aus Manganosalzen einen schwach rötlich weißen Niederschlag, GMELIN, der sich an der Luft schnell bräunt, RAMMELSBERG (*Pogg.* 42, (1837) 117), durch stärkere Säuren zersetzt wird und sich in wäßrigen Cyanalkalimetallen löst. ITTNER. Fügt man umgekehrt zu überschüssigem KCN wenig einer Manganosalzlösung, so färbt sich die Flüssigkeit hellbraunrot und scheidet bei mehr Manganosalz einen schmutzig rotgelben Nd. ab, der sich in viel KCN zu einer braunroten Flüssigkeit löst, aus der Säuren kein $Mn(CN)_2$ fällen, und welche sich an

der Luft unter Abscheidung von Manganihydroxyd entfärbt. HAIDLEN u. FRESENIUS (*Ann.* **43**, (1842) 132). Manganoacetat fällt aus der wss. Lsg. von KCN zu Anfang einen schmutzig hellgelben, an der Luft rasch veränderlichen Nd., der sich in konz. KCN löst; bei mehr Manganoacetat wird grünes, beim Umschütteln nicht mehr verschwindendes, luftbeständiges KCN, $Mn(CN)_2$, gefällt, das sich in überschüssigem KCN zu einer schwach gelben Flüssigkeit löst. Aus dieser Lsg. fällt Alkohol $4KCN,Mn(CN)_2,3H_2O$. EATON u. FITTIG (*Ann.* **145**, 157; *J. B.* **1867**, 372) (vgl. diese Verbb.). — $K_4Fe(CN)_6$ gibt (bis zu 6000-facher Verdünnung, PFAFF) einen weißen Nd., der sich leicht in HCl löst, jedoch nach OTTO (*Ann.* **42**, (1842) 348) nicht bei Ueberschuß von $K_4Fe(CN)_6$, NH_4Cl und anderen Salzen. Mit $K_4Fe(CN)_6$ kann man in weinsäurehaltiger ammoniakalischer Lsg. neben 0.01 g $FeCl_3$ noch 0.00004 g Mn nachweisen. BLUM (*Z. anal. Chem.* 25, (1886) 519). — $K_3Fe(CN)_6$ gibt einen braungelben, nicht in HCl lösl. Nd., nach ALLEN (*Chem. News* **23**, 290; *J. B.* **1871**, 930) in NH_4Cl und NH_3-haltigen Lsgg. einen braunen. Vgl. oben LENSSEN. Nach DRAPER (*Chem. News* **51**, (1885) 226). ist dieser Nd. durch heiße HCl zersetzlich (vgl. auch DEANE (*Chem. News* **51**, (1885) 164, 248), und sogar in W. bereits lösl. — $^1/_2$ n.-Cobalticyankaliumlsg. wird von $^1/_2$ n. $MnCl_2$-Lsg. weiß gefällt. MILLER u. MATHEWS (*J. Americ. Chem. Soc.* **22**, 62; *C.-B.* **1900**, I. 754). — Verwandelt man eine MnO-Verbindung in MnO_2 und behandelt sie dann mit einer essigsauren Lsg. von Tetramethyldiamidodiphenylmethan, $CH_2[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, so tritt noch in großer Verdünnung Blaufärbung auf. TRILLAT (*Compt. rend.* **136**, 1205; *C.-B.* **1903**, II. 68). — Ueber Reaktionen mit Terpentinöl, Pinen, Zitronen- und Thymianöl u. a. m., CRISMER (*Pharm. Centralh.* **32**, 438; *C.-B.* **1891**, II, 504). — Bernsteins. und benzoes. Alkalien, sowie Galläpfeltinktur sind ohne fällende Wirkung. — Die Bakterienart Crenothrix manganifera besitzt die Eigenschaft, aus Wässern MnO zu fällen, und zwar bis $^1/_3$ ihres Trockengewichts. JACKSON (*J. Soc. Chem. Ind.* **21**, 681; *C.-B.* **1902**, II. 145). Ueber Abscheidung aus manganhaltigen Wässern durch diesen Manganpilz: BEYTHIEN, HEMPEL u. KRAFT (*Z. Unters. Nahrungs- u. Genussm.* **7**, (1904) 215; NEUFELD (*Z. angew. Chem.* **14**, 1149; **16**, 905; *J. B.* **1904**, 433). —

Ueber ein Verfahren zum Entwickeln unsichtbarer H_2O_2-Bilder mit ammoniakalischen Manganosalzlsgg.: Neue Photographische Gesellsch. *D.R.-P.* 158368; *C.-B.* **1905**, I, 785. Vgl. auch *D.R.-P.* 147131; *C.-B.* **1904**, I, 230.

B. Mn_3O_4. *Manganomanganioxyd, Manganoxyduloxyd.* — Nach RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1885**, 97), sowie nach FRANKE (*J. prakt. Chem.* [2] **36**, (1887) 31, 166, 451) aufzufassen als $2MnO,MnO_2$; nach CHRISTENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **28**, (1883) 1) als $MnO.Mn_2O_3$; vgl. auch ROSE (*Pogg.* **121**, (1864) 318); HERMANN (*J. prakt. Chem.* [1] **43**, (1848) 50). — a) *Wasserfrei. Rotes Manganoxyd.* Mineralisch als *Hausmannit.* — *Bildung.* — 1. Das Mn oxydiert sich an der Luft bei gewöhnlicher Temp. zu rotbraunem Mn_3O_4, schneller, jedoch ohne Feuererscheinung, beim Erhitzen; in O erfolgt die Oxydation unter Erglühen des gepulverten Metalls. — 2. Das nicht zu stark geglühte MnO bräunt sich schon an kalter Luft und verglimmt beim Erhitzen darin; das dichtere weißgeglühte MnO oxydiert sich bei schwachem Glühen an der Luft ohne Feuererscheinung zu Mn_3O_4. — 3. Beim Glühen des MnO im Wasserdampf (III. 2, 234). — 4. Die höheren Oxyde des Mn verwandeln sich bei starkem Glühen unter O-Abgabe in Mn_3O_4. Vgl. Mangandioxyd (III. 2, 249). — 5. Braunstein wird in trocknem H bei 202° zu Mn_3O_4. W. MÜLLER (*Pogg.* **136**, (1869) 51). Künstliches MnO_2 wird in trocknem H bei 230° in Mn_3O_4 verwandelt, bei etwas höherer Temp. in MnO; das so bei verhältnismäßig niedriger Temp. dargestellte MnO geht bei mäßigem Erhitzen an der Luft in Mn_3O_4 über. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [5] **21**, (1880) 233). — 6. Durch Erhitzen des Hydrats.

körnig, wird durch Kochen mit einer Lsg. von NH_4Cl nicht verändert, durch verd. Säuren in MnO und in braunschwarzes Dioxydhydrat zerlegt. Otto. — Nach (3) schokoladenbraun, anscheinend kristallinisch, sonst amorph. Gorgeu. — Nach (6) bei nicht überschüssigem Alkali frei von Alkali, CO_2 und basischen Manganosalzen, gibt in der Kälte kein Mangan an eine mäßig konz. Lsg. von NH_4Cl ab, gibt an verd. HNO_3 $^2/_3$ des Mangans als MnO ab, während $^1/_3$ als schwarzes Dioxydhydrat ungelöst bleibt. Mit verd. NaOH behandelt, nimmt es 0.02 bis 0.14 % NaOH auf und zwar absorbieren die wasserreichsten Proben am meisten. Gorgeu. — (2) enthält [wie getrocknet?] 5 % Wasser, Otto, (6) im Vakuum getrocknet 2.5 %, (3) und (6) mit überschüssigem Alkali dargestellt, enthalten im lufttrocknen Zustande 3.5 bis 27 %, im Vakuum getrocknet 2.5 bis 7 % Wasser. Gorgeu. (2) nimmt bei $15^1/_2$stündigem Erhitzen auf 250 bis 300° etwa so viel O auf, wie zur Bildung von Mn_2O_3 nötig ist (gef. im nicht erhitzten, über konz. H_2SO_4 kurze Zeit getrockneten Mn_3O_4 37.57 % MnO_2; Rechn. für Mn_3O_4 = 37.99; in dem auf 250° erhitzten Rückstande 53.34, in dem auf 300° erhitzten 56.95 % MnO_2; Rechn. für Mn_2O_3 = 55.06). J. Post (*Verh. z. Bef. d. Gewerbefl. in Preussen* 58, (1879) 468).

	Wasserfrei. Wie getrocknet?		Gorgeu (6). Mittel.
3MnO	213	93.01	
O	16	6.99	7.22
Mn_3O_4	229	100.00	

		Rammelsberg.	
3MnO	86.23	86.88	86.72
O	6.48	6.31	7.00
H_2O	7.29		
Mn_3O_4,H_2O	100.00		

(3) und (6) mit überschüssigem Alkali dargestellt, enthalten wasserfrei höchstens 7.71 % disponiblen Sauerstoff. Gorgeu. (3) enthält nach Schaffner (*Ann.* **51**, (1863) 168), welcher es als Oxydhydrat beschreibt, bei 100° getrocknet, 20.49 % H_2O, nach Hermann (*Pogg.* **74**, (1848) 303), mit Wasser, welches etwas Essigsäure enthält, ausgewaschen und an der Sonne getrocknet, 6.14 % H_2O.

c) *Manganimanganosalze, Manganoxyduloxydsalze.* — Mn_3O_4 löst sich nur in heißer, sehr konz. H_3PO_4, heißer Essigsäure und kalter konz. H_2SO_4. HCl, Oxal- und Weinsäure in geringer Menge, ohne die Säuren zu neutralisieren. Die Lsg. in H_3PO_4 und H_2SO_4 ist kolombinrot, die in den übrigen Säuren dunkelbraun. Erhitzen und Zusatz von W. oder reduzierenden Stoffen verwandelt diese Lösungen (die in H_3PO_4 ausgenommen) in stark saure Lösungen von Manganosalzen. — Wahrscheinlich sind sie nur Gemenge von Mangano- und Manganisalzen.

C. Mn_2O_3. *Manganioxyd, Manganoxyd.* *Schwarzes Manganoxyd.* a) *Wasserfrei.* — Findet sich selten kieselsäurefrei als *Braunit.* — *Bildung* und *Darstellung.* — 1. Bei längerem Dunkelrotglühen von MnO_2 oder von $Mn(NO_3)_2$ an der Luft. Berzelius. Hermann (*Pogg.* **74**, (1848) 303). — 2. Beim Glühen des Dioxyds in reinem Sauerstoff. Schneider (*Pogg.* **107**, 605; *J. B.* **1859**, 179). Auch bei der Hitze des Bunsenbrenners wird an der Luft oder in NO bei höherer Temp. häufig Mn_3O_4 gebildet. Dittmar (III, 2, 249). Künstliches Dioxyd geht in trocknem O bei 230° in Mn_2O_3 über. Moissan (*Ann. Chim. Phys.* [5] **21**, (1880) 232). — 3. MnO und Mn_3O_4 werden durch starkes Glühen in O vollständig zu Mn_2O_3 oxydiert, daher auch durch Glühen von Manganooxalat in Sauerstoff Mn_2O_3 erhalten werden kann. Schneider. — 4. Fällt man ein mit einem Cu-, Pb-, Bi-, Cd-, Zn-, Mg-, Ba-, Sr-, oder Ca-Salz vermischtes Manganosalz durch Na_2CO_3 und glüht den ausgewaschenen Nd. an der Luft, so enthält er sämtliches Mn als Mn_2O_3. Mit Ferro- oder Ferri-, Al- oder Be-Salzen entsteht dagegen Mn_3O_4. Bunsen u. Krieger (*Ann.* **87**, 257; *J. B.* **1853**, 626). Auch ein gleichzeitig gefälltes Gemisch von Manganooxalat und Zinkoxalat enthält nach dem Glühen an der Luft das Mn als Mn_2O_3. Classen (*Z. anal. Chem.* **16**, (1877) 315, 471; **18**, (1879) 175). — 5. Trocknes MnJ_2 verbrennt beim Erwärmen in O wie Zunder unter Jodentwicklung zu Mn_2O_3. Ebenso verhält sich wasserfreies $MnBr_2$ bei dunkler Rotglut, Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [5] **15**, 185; *J. B.* **1878**, 104), und $MnCl_2$ beim Glühen in trocknem Sauerstoff, Berthelot, oder an der L

Knab (*Engl. Pat.*; *Chem. Ind.* 1878, 221; *J. B.* 1878, 1125). — 6. Man leitet bei 450° Wasserdampf über Alkalimanganat, wobei unter O-Entwicklung ein Gemenge von Mn_2O_3 und Alkalihydroxyd hinterbleibt. Tessié du Mothay (s. Bd. I, 1, 6). — 7. Bei schwachem Glühen des Manganits, Rammelsberg (*Pogg.* **124**, (1865) 513), oder bei vorsichtigem Erhitzen des künstlich dargestellten Manganihydroxyds, Carius (III, 2, 246). — 8. Durch Erhitzen von MnO_2 in einem Strom von NH_3, vgl. MnO_2. — 9. Durch Erhitzen von $MnCO_3$ mit geschmolzenem KNO_3. Lepierre (*Compt. rend.* **120**, (1895) 924). — 10. Durch Verreiben von kristallisiertem $MnCl_2$ mit BaO_2 im Mörser. Spring u. Lucion (*Bull. soc. chim.* [3] **3**, (1890) 4).

Phys. Eigenschaften. — Der Braunit kristallisiert tetragonal. a : c = 0.9850 : 1. Haidinger. Wichtigste Formen: p{111} vorherrschend, e{101}, a{100}, c{001}, selten m{110} und ditetragonale Pyramiden. (001) : (111) = 54°19½'; (111) = (1̄11) = *71°21'. Zwillinge nach e. Vollkommene spaltbar nach p. Spez. Gew. 4.75 bis 4.82. Härte 6 bis 6.5. Halbmetallglänzend, braunschwarz. Von ebenso gefärbtem Strich und Pulver. — Das künstliche Oxyd ist ein schwarzes, bei sehr feiner Verteilung braunes Pulver vom spez. Gew. 4.325, Rammelsberg; spez. Wärme 0.1620, Oeberg (*Kgl. Vetensk. Ak. Handl. Stockholm* **42**, (1885) 43).

Chem. Verhalten. — 1. Verwandelt sich bei stärkerem Glühen in Mn_3O_4 unter Entwicklung von 3.05 %, Forchhammer, 3.50 %, Hermann, Sauerstoff (Rechn. 3.38). Bei einer gewissen Temp. ist Mn_2O_3 in einem bestimmten Gemisch von O und N beständig, eine geringe Verminderung der Tension des O veranlaßt Reduktion zu Mn_3O_4. Dittmar (*J. Chem. Soc.* [2] **2**, 294; *J. B.* **1864**, 235). Ist, wenn bei hoher Temp. dargestellt, beim Glühen völlig beständig. Gorgeu (*Compt. rend.* **106**, (1888) 703; *Bull. soc. chim.* [2] **49**, (1888) 668). — 2. Wasserstoff reduziert erst bei Rotglut zu MnO. W. Müller (*Pogg.* **136**, (1869) 51); nach Glaser (*Z. anorg. Chem.* **36**, (1903) 1) wird es im H-Strom von 230° an zu Mn_3O_4 reduziert; ähnlich verhalten sich andere Reduktionsmittel. Christensen. — 3. Zerfällt beim Kochen mit HNO_3 in sich lösendes MnO und in zurückbleibendes MnO_2. Berthier. Ebenso beim Kochen mit verd. H_2SO_4. Turner. — 4. Löst sich in erhitzter konz. H_2SO_4 unter O-Entw. und in erhitzter HCl unter Cl-Entwicklung zu Manganosalzen. — Zahlreiche natürlich vorkommende Manganoxyde geben beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4, die mit dem gleichen Vol. W. verdünnt ist, eine Lsg. von violetter Farbe. Thaddeeff (*Z. Kryst.* **20**, (1892) 4). Bei der Zersetzung mit verd. H_2SO_4 oder HNO_3 geht genau die Hälfte des Mn in Lsg. Christensen (*J. prakt. Chem.* [2] **28**, (1883) 4). — 5. Geglühtes Mn_2O_3 wird von Essigsäure, gleichgültig welcher Konzentration, nur unbedeutend angegriffen. Christensen. — 6. Ueber Verhalten zu H_3PO_4 vgl. Manganiphosphate.

			Berzelius u. Arfvedson.	Forchhammer.	Arfvedson.	John.	H. Davy.	Moissan.			Schneider (3) Mittel.
									Oder 2Mn	69.62	69.19
2Mn	110	69.62	70.35	70.4	70.76	71.33	71.43	69.90	20	20.25	
3O	48	30.38	29.65	29.6	29.24	28.67	28.57		0	10.13	10.34
Mn_2O_3	158	100.00	100.00	100.0	100.00	100.00	100.00		Mn_2O_3	100.00	

Der Braunit enthält bis zu 2.6 % BaO. Analysen desselben von Turner (*Edinb. Trans.* **11**; *Dana's Syst.* 6. Ed 232, 1029) zeigen keine, solche von Rammelsberg (*Pogg.* **124**, 515) 7.98 bis 8.63 % SiO_2, etwa der Formel $3Mn_2O_3$, MnO, SiO_2 entsprechend. Analysen von unreinem Braunit s. ferner bei Damour (*Ann min.* [4] **1**, 400); Bechi (*Americ. J. sci* (*Sill.*) [2] **14**, (1852) 62); Buckeisen (*Ber. Wien. Akad.* **24**, (1865) 287). Vgl. auch H. Rose (*Pogg.* **121**, (1869) 318); Rammelsberg (*das.* **124**, (1865) 513).

b) *Wasserhaltig.* — Findet sich als *Manganit.* — 1. Man erhitzt sehr fein verteiltes, daher am besten künstlich dargestelltes MnO_2 mit völlig konz. H_2SO_4 bis 138°, vermischt das erhaltene Gemenge von grünem Manganisulfat und H_2SO_4 mit viel W. und wäscht das sich abscheidende Oxydhydrat sorg-

fältig mit W. aus. Carius (*Ann.* **98**, 63; *J. B.* **1856**, 384). — 2. Man trägt eines der beiden Kaliummanganisulfate von Franke (vgl. bei Mn und K) in verd. Sodalsg. ein. Franke (*J. prakt. Chem.* [2] **36**, (1887) 463). — Ob die nach Berthier durch Einleiten von nicht überschüssigem Cl durch in W. verteiltes $MnCO_3$ und Behandeln des Nd. mit kalter verd. Salpeter- oder Essigsäure oder, nach Hermann (*Pogg.* **74**, (1848) 303), durch Einleiten von Luft in eine NH_4Cl-haltige, ammoniakalische Manganosalzlsg. und Waschen des Nd. mit essigsäurehaltigem W. erhaltenen Körper wirklich Manganihydroxyd sind, bleibt zweifelhaft. Vgl. III, 2, 244 und 253 sowie die Angaben von Gorgeu bei $MnCO_3$.

Der Manganit kristallisiert rhombisch. a : b c = 0.8441 : 1 : 0.5448. Haidinger. Das Mineral ist sehr flächenreich. Die wichtigeren Formen sind: a {100}, m {110}, e {120}, h {410} und eine ganze Reihe, z. T. sehr komplizierter weiterer Vertikalprismen, μ {101}, e {011}, p {111}, ϱ {515}. Kristalle vorwiegend prismatisch, mit stark gestreifter Prismenzone. $(110):(1\bar{1}0) = {}^*80^\circ20'$; $(011):(0\bar{1}1) = {}^*57^\circ10'$; $(101):(\bar{1}01) = {}^*63^\circ41'$. Zwillinge nach e. Spaltbar sehr vollkommen nach {010}, vollkommen nach m. Spez. G.: 4.2—4.4. Dunkelstahlgraue Farbe, bis eisenschwarz. Metallischer Glanz. *Dana's Syst.* 6. Aufl. 248. Isomorph mit Göthit und Diaspor, nach Kayser (*Zeitschr. geol. Ges.* **22**, 182) auch mit Chrysoberyll. Die von Haidinger angegebene spenoidische Hemiedrie der Kristalle bedarf nach Groth noch weiterer Bestätigung. Spez. Gew. 4.2 bis 4.4. Härte 4. Halbmetallglänzend, dunkelstahlgrau bis eisenschwarz. Von rotbraunem, bisweilen fast schwarzem Striche, und von ebenso gefärbtem Pulver, welches kalte konz. H_2SO_4 nicht oder nur sehr wenig rot färbt. Nach Bolton wird Manganit durch Citronensäure, jedoch weniger leicht als Pyrolusit (III, 2, 250) zersetzt. — Das künstliche Hydrat ist ein rotbraunes Pulver, das bei 100° 1 Mol. W. enthält. Bei anhaltendem Glühen wird es zu Mn_3O_4, Carius; nach Gorgeu (*Compt. rend.* **106**, (1888) 703; *Bull. soc. chim.* [2] **49**, (1888) 668) gibt es bereits bei 300°, im Gegensatz zu dem wasserfreien Mn_2O_3, reines MnO_2; Braunit bleibt unverändert. Manganit gibt, bei 270 bis 310° an der Luft erhitzt, Pseudomorphosen von Pyrolusit. Gorgeu (*Compt. rend.* **106**, (1888) 1101; *Bull. soc. chim.* [2] **49**, (1888) 753). — Nach Franke dargestellt Kristallpulver; die Kristalle besitzen Metallglanz und stahlgraue Farbe, in dichten Massen erscheinen sie rotbraun. Verliert bei 120° noch kein W., bei höherer Temp. geht es in schwarzes Mn_3O_4 über. H_2SO_4 zersetzt in gleiche Vol. $MnSO_4$ und MnO_2,H_2O. Franke. — Verd. H_2SO_4 löst weder in der Kälte noch bei gelindem Erwärmen das völlig oxydulfreie Oxyd. Bei Gegenwart von MnO löst es sich schon in der Kälte teilweise, bei 2 T. MnO fast vollständig zu einer tiefroten Flüssigkeit. Mit konz. H_2SO_4 auf etwas über 100° erhitzt, liefert es grünes Manganisulfat ohne Sauerstoffentwicklung. Carius. — Gibt mit H_2O_2 in saurer Lsg. 1 Mol. O_2 und bildet Manganosalz. In alkalischer Lsg. entsteht zuerst MnO_2, welches dann Zersetzung des H_2O_2 nach S. 251 bewirkt. Martinon (*Bull. soc. chim.* [2] **43**, 355; *J. B.* **1885**, 374). — Für folgende Angaben bleibt es zweifelhaft, ob reines Manganihydroxyd vorlag: Dasselbe zersetzt sich beim Kochen mit mäßig konz. HNO_3 in sich lösendes MnO und zurückbleibendes Dioxydhydrat. Berthier. Es löst sich in Weinsäure zu einer rotbraunen Flüssigkeit, welche sich nach 24 Stunden entfärbt unter Abscheidung von kristallinischem Manganotartrat und Bildung von Ameisensäure und CO_2. Auch Oxal- und Aepfelsäure reduzieren unter CO_2-Entwicklung zu Manganosalz. Ameisen-, Essig-, Benzoë- und Hippursäure sind ohne Einwirkung. Hermann (*Pogg.* **74**, (1848) 303). — Lufttrocknes Manganihydroxyd erwärmt sich bei anhaltendem Ueberleiten von H_2S. Hierauf eine Woche der Luft ausgesetzt, enthält es Mn_2O_3, MnS, $MnSO_4$ (wenig), S und Wasser. A. Wagner (*Dingl.* **195**, 532; *J. B.* **1870**, 332). — Feuchtes Manganihydroxyd, mit Magnesia alba oder K_2CO_3 oder Na_2CO_3 oder allein, mit W. und viel Luft geschüttelt, bildet rasch Nitrat. Reichardt (*J. für Landwirtsch.* **26**, (1878) 167).

	Bei 100°.		Carius.	Franke.
2MnO	142	80.68	80.47	80.49
O	16	9.09	9.04	9.39 9.30
H_2O	18	10.23		
Mn_2O_3,H_2O	176	100.00		

Ebenso ist der Manganit zusammengesetzt. Vgl. die Analysen von Arfvedson (*Schw.* **26**, 262), Gmelin (*das.* **42**, 203), Turner (*Edinb. Trans.* 1828), How (*Phil. Mag.* [4] **31**, 166).

c) *Manganisalze.* — Sie entstehen im allgemeinen durch Einwirkung von Mn_2O_7 auf MnO nach: $Mn_2O_7 + 8MnO = 5Mn_2O_3$ oder durch Oxydation alkalischer Manganosalzlsgg., z. B. durch FEHLING'sche Lsg. CHRISTENSEN (*Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1896**, 96; Ref. *Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 141); durch Lösen höherer Manganoxyde in kalten Säuren, so z. B. $MnFl_3$, $Mn_2(CH_3CO_2)_3$, $MnPO_3$; durch elektrolytische Oxydation von MnO-Salzen, so z. B. die Alaune. Als Zwischenprodukt bei der Reduktion von $KMnO_4$ mit $H_2C_2O_4$ entsteht Kaliummanganioxalat. Relativ beständig sind auch die Halogendoppelsalze des dreiwertigen Mn. — Sehr viele Manganisalze werden durch W. schon in der Kälte, noch schneller und ohne große Verdünnung beim Kochen zersetzt und zerfallen vollständig in Manganihydroxyd und Säure. Durch verd. Säuren werden sie auf jeden Fall unter Abscheidung von basischen Salzen zersetzt. Bei Gegenwart von Manganosalzen sind die Lsgg. beständiger. Die des $MnCl_3$ ist dann braun, die der meisten anderen Salze purpurrot. Letztere Färbung schrieb TROMMSDORFF (*Arch. Pharm.* [2] **80**, 262; *J. B.* **1854**, 354) der $HMnO_4$ zu. HOPPE-SEYLER (*J. prakt. Chem.* **90**, 303; *J. B.* **1863**, 228) zeigte aber, daß die Färbungen der Manganisalze und der $HMnO_4$ zwar einander ähnlich, aber beim Verdünnen mit W. spektroskopisch verschieden sind. Diese Färbung bedingt auch einen Teil der Farbenreaktionen, welche Oxydationsmittel mit Manganosalzen (vgl. S. 236 ff.) geben. — Die Lsgg. des $MnCl_3$ und des ($MnSO_4$-haltigen) $Mn_2(SO_4)_3$ verhalten sich gegen Reagentien ziemlich ähnlich. Alkalien, Karbonate und Bikarbonate fällen voluminöses dunkelbraunes Manganihydroxyd, in NH_4Cl unl. — Na_2HPO_4 erzeugt in der mit NH_3 möglichst neutralisierten Lsg. von $MnCl_3$ einen noch weit voluminöseren Nd. von Manganiphosphat, heller als das Manganihydroxyd. H. ROSE (*Pogg.* **105**, 289; *J. B.* **1858**, 171). — $CaCO_3$, FUCHS, $BaCO_3$, H. ROSE, fällt schon in der Kälte Manganihydroxyd; im Filtrat findet sich etwa vorhandenes $Mn(OH)_2$. — H_2S reduziert zu Manganosalz unter Abscheidung von Schwefel. — $(NH_4)_2S$ in hinreichender Menge scheidet dasselbe fleischrote MnS wie aus Manganosalzlsg. ab. — Oxalsäure fällt nicht, entfärbt jedoch nach längerer Zeit unter Bildung von Manganosalz. — KCN erzeugt in der mit KOH möglichst neutralisierten Lsg. von $MnCl_3$ keine Fällung. Die Lsg. wird nur heller braun und scheidet auf Zusatz von $(NH_4)_2S$ kein MnS ab. $K_4Fe(CN)_6$ fällt graugrünlich, $K_3Fe(CN)_6$ braun. H. ROSE. — Die durch Schmelzen des Mn_2O_3 mit sirupdicker H_3PO_4 (Vgl. III, 2, 318) erhaltene M. löst sich in W. unzersetzt mit kolombinroter Farbe, GMELIN, mit schöner Purpurfarbe, H. ROSE, welche spektroskopisch verschieden sowohl von der der $HMnO_4$, als von der des MnO-haltigen $Mn_2(SO_4)_3$ ist, HOPPE-SEYLER (*a. a. O.*). Gegen Reagentien verhält sich diese Lsg. in mehreren Beziehungen eigentümlich. Zwar fällt KOH einen braunen Nd., und die überstehende Flüssigkeit ist farblos, aber NH_3 färbt nur tief dunkelbraun ohne Nd., und in dieser Flüssigkeit erzeugt $(NH_4)_2S$ keinen Nd. — $BaCO_3$ entfärbt schon in der Kälte unter Absch. von rotem Manganiphosphat und fällt vollständig. Der Nd. löst sich mit purpurroter Farbe in Säuren und zeigt nach Abscheidung des Baryums durch H_2SO_4 die ursprünglichen Eigenschaften. — HCl färbt die etwas konz. Lsg. braun, beim Verdünnen mit W. wird sie aber wieder purpurfarben und auch nach längerem Erhitzen nur etwas heller. Auch beim Erhitzen mit HCl und A tritt nur langsam, mit HCl und Zucker dagegen schnell Entfärbung ein. H. ROSE. H_2S und SO_2 entfärben sofort, GMELIN, ebenso $FeSO_4$, v. KOBELL. — HNO_2 enthaltende HNO_3 entfärbt die rote Lsg. sogleich. Oxalsäure färbt sie braun und entfärbt nach längerer Zeit. $2MnO_2,H_2O$ löst sich in überschüssiger Oxalsäure unter CO_2-Entwicklung, zu einer braunen Flüssigkeit, welche oxydierende Eigenschaften besitzt. Sie entfärbt sich am Lichte sowie bei 60°, mit der Lsg. getränktes Papier kann für photographische Zwecke dienen; die Lsg. soll $Mn_2(C_2O_4)_3$ enthalten. LUMIÈRE u. SEYEWETZ (*Bull. soc. chim.* [3] **7**, (1892) 538). — Ueber Anwendung der Manganisalze in der Photographie: GROSS (*D.R.-P.* 157411, *C.-B.* **1905**, I, 639). — Vor dem Lötrohr verhalten sich die Manganisalze wie die Manganosalze. H. ROSE. — Ueber weitere Reaktionen der Manganisalze vgl. auch bei $Mn(C_2H_3O_2)_3,2H_2O$, (III, 2, 331) sowie bei

$MnFl_3,2KFl,H_2O$. — Molekularmagnetismus der Manganisalze: WEBER (*Ann. Phys.* [4] **19**, 1056; *C.-B.* **1906**, I. 1526).

D. MnO_2. *Mangandioxyd, Mangansuperoxyd.* — Findet sich natürlich als *Pyrolusit* und *Polianit*. — *Konstitution*: Nach RICHARZ (*Ber.* **21**, 1675; *J. B.* **1888**, 461) aufzufassen als $O = Mn = O$. Nach GUYARD (*Bull. soc. chim.* [2] **1**, (1864) 89), ebenso nach VOLHARD (*Ann.* **198**, (1879) 354) ist es als Permanganat des Manganooxydes ($3MnO,Mn_2O_7 = Mn_5O_{10}$) aufzufassen; nach ELLIOT u. STORER (*Proc. Americ. Acad.* **5**, (1878) 192) ist es basisches Mangani-manganat ($Mn_2O_3,MnO_3 = Mn_3O_6$), nach LASPEYRES (*J. prakt. Chem.* [2] **13**, (1876) 176) Manganomanganat ($MnO,MnO_3 = Mn_2O_4$). SPRING u. LUCION (*Bull. soc. chim.* [3] **3**, 4; *J. B.* **1890**, 572) halten die einfache Formel MnO_2 keinesfalls für richtig, dagegen MnO,MnO_3 und $3MnO,Mn_2O_7$ für möglich. — Nach FRANKE (*J. prakt. Chem.* [2] **36**, 451; *J. B.* **1887**, 506) kann das Hydrat $3MnO_2,2H_2O$ als polymanganige Säure $(HO)_2\overset{IV}{Mn}<^{O}_{O}>\overset{IV}{Mn}<^{O}_{O}>\overset{IV}{Mn}(OH)_2$ aufgefaßt werden.

a) *Wasserfrei. Darstellung.* — 1. Beim Erhitzen von $Mn(NO_3)_2$ auf 150 bis 195°, SCHLÖSING (*Compt. rend.* **55**, 284; *J. B.* **1862**, 659), auf 200°, KUHLMANN (*Dingl.* **211**, 25; *J. B.* **1874**, 271); bei langem und langsamem Erhitzen des Nitrats auf 155 bis 162° im Oelbade wird das Dioxyd kristallinisch erhalten. Auch bei Gegenwart von $MnCl_2$, $MnSO_4$, $Ba(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$, KNO_3 oder $NaNO_3$ ist es bei dieser Darstellungsweise nach dem Auswaschen rein. Beigemengtes $Fe(NO_3)_3$ zersetzt sich früher als das $Mn(NO_3)_2$ und hinterläßt Fe_2O_3, welches sich von dem kristallinischen Dioxyd durch Absieben trennen läßt. GORGEU (*Compt. rend.* **88**, 796; *J. B.* **1879**, 264). Auch WRIGHT u. MENKE (*J. Chem. Soc.* **37**, (1880) 45) fanden das aus gleichen T. KNO_3 und $Mn(NO_3)_2$ durch Erhitzen dargestellte Dioxyd nach hinreichendem Waschen fast ganz kaliumfrei. — BERTHIER erhitzt $Mn(NO_3)_2$ allmählich bis zum anfangenden Rotglühen, befreit den zerriebenen Rückstand durch kochende HNO_3 von dem übrigen MnO, wäscht aus und erhitzt wiederum mit großer Vorsicht und unter beständigem Umrühren bis zum anfangenden Glühen. — Technisch durch Zersetzung von Manganonitrat (-laugen) in geeigneten Apparaten: WISCHIN (*D. R.-P.* 54822; *Ber.* **24**, (1891) 424). — 2. Man erhitzt $MnCO_3$ behutsam (auf 300°, MOISSAN) mit (2 T., MOISSAN) geschmolzenem $KClO_3$ und wäscht nach dem Erkalten aus. GÖBEL (*Schw.* **67**, 77). — 3. Beim Erhitzen der Lsg. eines Manganosalzes in konz. HNO_3 unter Zusatz von $KClO_3$ scheidet sich alles Mn als wasserfreies Dioxyd ab. Bei Gegenwart von Fe bildet sich eine konstante Verbindung von Ferrimanganat, Mangandioxyd und Wasser, $Fe_2O_3,(MnO_3)_3,MnO_2,6H_2O$. HANNAY (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 269). Vgl. auch BEILSTEIN u. JAWEIN (*Ber.* **12** (1879) 1530). — Aus den Hydraten (s. unten) läßt sich kein wasserfreies Dioxyd erhalten, weder über konz. H_2SO_4, noch bei 200°, noch bei 210°; bei letzterer Temp. geben sie schon langsam Sauerstoff ab. WRIGHT u. MENKE. Bei tagelangem Erhitzen auf 200° verlieren sie fast alles Wasser. GORGEU.

Phys. Eigenschaften. — Der Pyrolusit kristallisiert rhombisch. Findet sich nicht in ausgebildeten Kristallen, sondern nur als mehr oder weniger feinstängeliges, auch radialstrahliges Aggregat. Spez. Gew. 4.82. Härte 2 bis 2.5. Metallglänzend, eisenschwarz bis dunkelstahlgrau, von schwarzem Striche. Leitet die Elektrizität gut und wird in Berührung mit Metallen stark negativ elektrisch. Ist wahrscheinlich ein weniger reiner und frischer Polianit, sehr oft auch ein Umwandlungsprodukt des Manganits. — Der *Polianit* ist tetragonal; $a : c = 1 : 0.6647$; DANA. Wichtigere Formen: m {110}, s {111}, e {101}, h {210}, g {201}. Meist kleinere und undeutliche Kristalle. $(111):(1\bar{1}1) = 57°56'$; $(101):(011) = 67°13'$. Vollkommen spaltbar nach m. *Dana's Syst.* 6. Aufl. 236. Lichtstahlgrau. Spez. Gew. 4.84 bis 4.88. Härte 5 bis 5.5. — Bildungswärme des künstlichen MnO_2 126.0 Kal. LE CHATELIER (*Compt. rend.* **122**, 80; *J. B.* **1896**, 69). $Mn_2O_2 + O_2 = 2MnO_2 + 42.80$ Kal. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **30**, 543; *Compt. rend.* **96**, 88; *J. B.* **1883**, 168). — Spezif. Wärme 0.159. KOPP. — Ueber Potentialdifferenz mit MnO_2-Elektroden: SMITH (*Z. physik. Chem.* **21**, 93; *C.-B.* **1896**, II. 985); TOWER (*Z. physik. Chem.* **18**, 35; **21**, 90; **32**, 566; *C.-B.* **1895**,

. 985; **1896**, II. 985; **1900**, I. 892). Ueber die elektromotorische Kraft von mit MnO_2 berzogenen Platinelektroden in Lsg. von $KMnO_4$ vgl. $KMnO_4$; in saurer $MnSO_4$-Lsg. irken solche Elektroden nach: $MnO_2 + 4H^{\cdot} = Mn^{\cdot\cdot} + 2H_2O + 2 \oplus$. Inglis (*Z. Elektrochem.* **9**, 226; *C.-B.* **1903**, I. 864). Ueber das Verhalten in Sekundärelementen: Böttcher *Ann. Phys. Beibl.* **14**, 56; *J. B.* **1890**, 328). — Nach (1) dargestelltes Dioxyd ist in schwarzes Kristallpulver von der Dichte und Härte des Polianits, Gorgeu, und anscheinend von derselben Kristallform. Des Cloizeaux (bei Gorgeu). Es verliert, über konz. H_2SO_4 getrocknet, bis 210° $^1/_3$ % W., ber keinen O. Wright u. Menke. — Das nach (3) dargestellte Dioxyd st ein schwarzes Kristallpulver, welches aus mikroskopischen, stahlgrauen, ei großer Dünne purpurrot durchscheinenden Tafeln besteht. Hannay. —

Zersetzungen. — Wird konz. H_2SO_4 mit nach (1) dargestelltem MnO_2 eschüttelt, so erscheint sie auch nach 24 Stunden farblos (vgl. III, 2. 246); eim Erhitzen bildet sich $Mn_2(SO_4)_3$. Wright u. Menke. Vollständig neural; vermag in Berührung mit Alkalihydroxyden diese weder ganz noch eilweise zu neutralisieren. Gorgeu. Vgl. III. 2, 255. — Wird beim Glühen n Mn_3O_4 verwandelt, das oft die Tafelform behält. Hannay. — (1) und 2) gehen in H bei 230° in Mn_2O_3, bei etwas stärkerer Hitze in Mn_3O_4 nd bei 280° unter Erglühen in MnO über. Moissan (*Ann. Chim. Phys.* 5] **21**, (1880) 232). Im elektrischen Bogen von 30 Amp. und 55 Volt ird MnO_2 flüssig, schäumt auf unter Entwicklung von O und bildet gechmolzenes MnO. Moissan (*Compt. rend.* **115**, 1034; *J. B.* **1892**, 689; *Bull. oc. chim.* [3] **9**, (1893) 955). — Nimmt durch hohen Druck Metallglanz an. pring (*Bull. Acad. Belg.* [3] **16**, 53; *Bull. soc. chim.* [2] **50**, 218; *J. B.* **1888**, 69).

Die folgenden Zersetzungen beziehen sich auf natürliches Dioxyd: 1) Verliert chon bei schwachem Glühen einen Teil seines O und wird zu Mn_2O_3, bei tärkerem Glühen 11.9 % und wird zu Mn_3O_4 (Rechn. 12.26). Berthier. Beim Glühen in reinem O entsteht Mn_2O_3. Schneider (*Pogg.* **107**, 605; *J. B.* **1859**, 179). Bei der Hitze eines Bunsenbrenners wird in einem Strom on trockenem O, von Luft oder Stickstoff Mn_2O_3 gebildet, bei Aluminiumchmelzhitze entsteht in der Luft, im Stickstoff oder im Vakuum Mn_3O_4, n reinem O oder in Mischung von O mit Luft, je nach der Tension des O Mn_2O_3 oder Mn_3O_4. Dittmar (*J. Chem. Soc.* [2] **2**, 294; *J. B.* **1864**, 235). n Stücken in einem Flintenlauf auf helle Rotglut erhitzt, wird MnO_2 zu MnO. Geuther (*Jenaische Zeitschr.* **2**, 127; *J. B.* **1865**, 226). Waren dabei das Eisen oder diffundierte reduzierende Gase wirksam? Jörgensen. Die Entbindung on O beginnt bei natürlichem, feinkristallinischem Pyrolusit (von der Zuammensetzung $Mn_{16}O_{38}$, $2^1/_4H_2O$, bei 200° getrocknet) bei 390°. Wright u. Luff *J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 518; *Ber.* **11**, 2144). — 2) Gibt beim Glühen m Kohlentiegel 82 % MnO (Rechn. 81.61). Berthier. Kohle fing bei 390° an, bigen Pyrolusit zu reduzieren. Wright u. Luff. — 3) H reduziert bei 202° zu Mn_3O_4 (bei obigem Pyrolusit fing die Wirkung bei 190° an. Wright u. Luff), erst ber 360° weiter. W. Müller (*Pogg.* **136**, (1869) 60). Nach Glaser (*Z. anorg. Chem.* **36**, (1903) 1) wird MnO_2 im H-Strom bei 183° zu Mn_2O_3 reduziert.

4) Reagiert beim Erhitzen im NH_3-Strom nach: $6MnO_2 + 2NH_3 = N_2 + 3Mn_2O_3 + 3H_2O$; bei allzustarkem Erhitzen findet weitere Zersetzung statt, wobei alpetrige Dämpfe entstehen. Michel u. Grandmougin (*Ber.* **26**, (1893) 567). — 5) In einem Strome von NO entsteht bei gewöhnlicher Temp. angsam, bei höherer schneller basisches Nitrat. Auden u. Fowler (*Chem. News* **72**, 163; *Ber.* **28**, (1895) 976). Bei 400° bewirkt NO die Reduktion u braunem Mn_2O_3. Sabatier u. Senderens (*Compt. rend.* **114**, 1476; *J. B.* **892**, 588). — 6) CO reduziert bei Zinkschmelzhitze zu MnO. Bell (*Chem. News* **23**, 258; *J. B.* **1871**, 265). Die Wirkung fing für obigen Pyrolusit schon bei 7° an. Wright u. Luff. —

7) Zerfällt beim Erhitzen mit Schwefel in SO_2 und Manganoxysulfid. — 8) Durch Kochen mit Metallsulfiden lassen sich Thiosulfate erhalten. Donath u. Müller (*C.-B.* **1888**, 362; *Dingl.* **267**, 143). — 9) Ziemlich eisenfreier Braunstein zersetzt H_2S und gibt dann beim Ueberleiten von CO_2 H_2S ab, jedoch bleibt ein Teil des Schwefels zurück. A. Wagner (*Dingl.* **195**, 532; *J. B.* **1870**, 332). — 10) Gelbes $(NH_4)_2S_x$ bildet bei 100° grünes MnS. Priwoznik (*Ann.* **171**, (1874) 115). — 11) Entwickelt mit konz. H_2SO_4 beim Erwärmen (auf 110°, Carius) zuerst $^1/_4$ des Sauerstoffs unter Bildung von $Mn_2(SO_4)_3$ [vgl. unten und Hess (*Pogg.* **52**, (1841) 116)], dann bei stärkerer Hitze (erst beim Kochen, Carius) noch $^1/_4$, während $MnSO_4$ zurückbleibt: $2MnO_2 + 3H_2SO_4 = Mn_2O_3,3SO_3 + 3H_2O + O$ und: $Mn_2O_3,3SO_3 = 2MnSO_4 + SO_3 + O$. — Löst sich sehr langsam in kochender konz. H_2SO_4 nur $MnSO_4$ unter Sauerstoffentwicklung. — 12) Mit KJ versetzte verd. H_2SO_4 löst rasch unter Freiwerden von Jod. Hempel (*Ann.* **107**, (1858) 100. —

13) Wird in verflüssigtem trockenem Chlorwasserstoff weiß und hält sich in demselben, ohne Gas zu entwickeln und ohne sich zu lösen. Gore (*Phil. Trans.* [4] **29**, (1865) 546). Auch getrocknetes MnO_2 wird von trockenem HCl-Gas teilweise angegriffen, Hughes (*Phil. Mag.* [5] **35**, 531; *Ber.* **26**d, 863). Löst sich in kalter HCl unter Cl-Entwicklung zu einer dunkelbraunen, undurchsichtigen Flüssigkeit, welche $MnCl_3$, $MnCl_4$, oder nach Berthelot (*Bull. soc. chim.* [2] **35**, (1881) 661) eine Verbindung von $MnCl_4$ mit HCl enthält. S. das Nähere bei Kap. Mangan und Chlor. Erhitzte HCl löst unter Entwicklung von Cl und Bildung von $MnCl_2$: $MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + 2Cl$; ein Gemisch von Alkalichlorid und H_2SO_4 unter Entwicklung von Cl und Bildung von $MnSO_4$: $MnO_2 + 2HCl + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2H_2O + 2Cl$. — 14) Löst sich nach Schlösing (*Compt. rend.* **55**, 284; *J. B.* **1862**, 659) in einem Gemisch von HNO_3 und HCl bei richtigem Verhältnis beider Säuren unter Entwicklung von Cl und Bildung von $Mn(NO_3)_2$: $MnO_2 + 2HCl + 2HNO_3 = Mn(NO_3)_2 + 2H_2O + 2Cl$. Schlösing wendet HNO_3, die im ccm 0.505 g N_2O_5, HCl, die im ccm 0.397 g HCl enthält, an, nimmt $^1/_3$ mehr HNO_3 als obiger Gleichung entspricht, und verdünnt das Gemisch mit $^1/_7$ T. Wasser. — 15) Die Autlösungsgeschwindigkeit des MnO_2 in HCl wird durch Zusatz von KJ erhöht, durch einen Ueberschuß nahezu verdoppelt. Muir (*Chem. News* **44**, (1881) 237). — 16) In HFl löst es sich schwierig, in wasserfreiem überhaupt nicht. Gore (*J. Chem. Soc.* [2] **7**, 368); Christensen (*J. prakt. Chem.* [2] **35**, (1887) 69, 82). — 17) Löst sich in wäßrigem SO_2 unter Bildung von MnS_2O_6 (und $MnSO_4$) (vgl. Bd. I, $H_2S_2O_6$), in wäßriger HNO_2 unter Bildung von $Mn(NO_3)_2$; ähnlich wirkt nach Karsten (*Kastn. Arch.* **26**, 165) NO bei Gegenwart von W., doch langsam und unter Bildung von $Mn(NO_2)_2$ bei geringeren, von $Mn(NO_3)_2$ bei größeren Dioxydmengen. Schönbein (Vgl. Bd. I, 1, 259). — 18) Löst sich nicht in HNO_3 oder verd. H_2SO_4 außer bei Gegenwart von organischen Substanzen, welche, wie Oxalsäure, Zucker u. a., das zweite Sauerstoffatom aufnehmen. Vgl. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* **51**, 79). Fresenius u. Will (*N. Verfahrungsweisen z. Prüf. d. Pottasche u. s. w.*, *Heidelberg* **1843**). Nach Jones (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 100) entwickelt sich gleichzeitig Sauerstoff. Citronensäure zersetzt schon in der Kälte, leicht beim Erwärmen: $9MnO_2 + 10H_8C_6O_7 = 9MnH_6C_6O_7 + 13H_2O + 6CO_2$. Oxalsäure wirkt noch leichter. Bolton (*Ann. New-York Acad. Sc.* **1**, 158). — 19) Löst sich leicht in Nitrosulfonsäure. Bornträger (*Z. anal. Chem.* **1887**, 741; *J. B.* **1887**, 2435). —

20) Beim Schmelzen mit syrup. H_3PO_4 oder einem sauren Alkaliphosphat wird violettes Manganiphosphat gebildet. H_3AsO_4 wirkt ähnlich, nur wird das Manganiarsenat in höherer Temp. unter Sauerstoffentwicklung zersetzt. Barreswil (*Compt. rend.* **44**, 657; *J. B.* **1857**, 592). — 21) Gibt beim Glühen mit KOH bei Luftabschluß K_2MnO_4 und Manganioxyd: $3MnO_2 = MnO_2 + Mn_2O_3$. Forchhammer. Mitscherlich. Beketoff. S. weiteres bei K_2MnO_4. —

22) Beim Glühen mit $NaNO_3$ bei Luftabschluß entsteht kein Na_2MnO_4, aber das $NaNO_3$ wird vollständig zersetzt, Wöhler (*Ann.* **119**, 375; *J. B.* **1861**, 261); das entwickelte Gasgemenge kann zur Salpetersäurefabrikation dienen. Schwacher Braunstein (42 % MnO_2 enthaltend) ist wirksamer als reiner. Kuhlmann (*Compt. rend.* **55**, 246; *J. B.* **1862**, 660). An der Luft wird Na_2MnO_4 gebildet. Gentele (*J. prakt. Chem.* **82**, 58; *J. B.* **1861**, 261). — 23) Zersetzt NH_4NO_3 bei 165 bis 200° unter Bildung von $Mn(NO_3)_2$ (das sich erst bei 215° zersetzt; vgl. Darst. (1) des Mangandioxyds), Stickstoff und Wasser: $4NH_4NO_3 + MnO_2 = Mn(NO_3)_2 + 8H_2O + 6N$. Gatehouse (*Chem. News* **35**, 118; *J. B.* **1877**, 219). — 24) Beim Glühen mit Chlormagnesium werden Cl, $MnCl_2$ und MgO gebildet: $MnO_2 + 2MgCl_2 = 2MgO + MnCl_2 + 2Cl$. Binks u. Macqueen (*Le Technologiste* **1862**, 627; *J. B.* **1862**, 659). Vgl. Townsend (*Ber.* **9**, (1876) 648). — 25) In geschmolzenem Glas löst sich Pyrolusit unter Entwicklung von O als MnO auf und kristallisiert z. T. beim Erkalten wieder aus; schließt man den in der Hitze mit MnO_2 gesättigten Glasfluß nach dem Erkalten mit Soda auf und behandelt dann mit H_2SO_4, so erhält man im Rückstand braunrote Kristalle von Manganomanganioxyd. Knapp (*Naturw. Rundsch.* **9**, 413; *J. B.* **1894**, 506). — 26) Reagiert mit Hydrazinsulfat in saurer Lsg. nach: $2MnO_2 + H_2SO_4,N_2H_4 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 4H_2O + 2N + H_2SO_4$; in neutraler nach: $2MnO_2 + 2(H_2SO_4,N_2H_4) + H_2O = 2MnSO_4 + 4H_2O + 2N + N_2H_4,H_2O$. Purgotti (*Gazz. chim. ital.* **26**, II. 559; *C.-B.* **1897**, I. 488). — 27) Kocht man MnO_2 mit Ammoniumpersulfat, so färbt sich die Lsg. durch Bildung von Mn_2O_7 violett, wodurch noch $^1/_{100000}$ T. Mn nachweisbar ist. Seyewetz u. Trawitz (*Bull. soc. chim.* [3] **29**, 868; *Compt. rend.* **137**, 130; *J. B.* **1903**, 352). — 28) $SiCl_4$ ergibt bei höherer Temp. glatt Cl, $MnCl_2$ und SiO_2. Rauter (*Ann.* **270**, 236; *J. B.* **1892**, 647). — 29) PCl_3 wirkt auch bei 200° nicht auf Mangandioxyd. Michaelis (*Jen. Zeitschr.* **7**, 110; *J. B.* **1871**, 250). —

30) Erzeugt beim Erwärmen mit A. und H_2SO_4 Aldehyd und andere Produkte. Döbereiner, mit Aethylschwefelsäure Aldehyd. Baudrimont (*Compt. rend.* **62**, 829; *J. B.* **1866**, 161).

31) Nach Thenard macht MnO_2, ohne selbst O zu verlieren, aus säurefreiem H_2O_2 genau ebenso viel O frei, wie letzteres beim Erwärmen verliert. Schöne (*Ann.* **196**, (1879) 71). Ggw. von Säuren veranlaßt gegenseitige Reduktion der Peroxyde. Wöhler u. Geuther. Brodie. S. I, 1, 141. Entwickelt in stark saurer Lsg. mit H_2O_2 pro Mol. 1 Mol. O, wobei es in MnO-Salz übergeht. In alkal. Lsg. entwickelt sich nur 1 At. O, und MnO_2 bleibt unverändert. (Vgl. auch Mn_2O_3 und $KMnO_4$.) Martinon (*Bull. soc. chim.* [2] **43**, (1885) 355; *J. B.* **1885**, 374). In stark saurer Lsg. verläuft die Reaktion nach: $MnO_2 + H_2O_2 = MnO + H_2O + O_2$. Baumann (*Z. angew. Chem.* **1890**, 72; *J. B.* **1890**, 2443). Bei der Einwirkung von MnO_2 auf H_2O_2 wird nicht nur das letztere unter O-Entwicklung zerlegt, sondern es findet auch eine Reduktion des MnO_2 statt. Diese ist minimal, wenn etwas BaO zugegen ist, sie beträgt einige %, wenn H_2SO_4 zugegen ist, sie ist aber bedeutend, wenn man Hydrate des MnO_2 verwendet. Auch die niederen Oxydationsstufen des Mn werden noch reduziert, Mn_3O_4 bleibt jedoch bei dem katalytischen Prozeß unverändert. Auffallend ist die Tatsache, daß alkalisches MnO durch H_2O_2 höher oxydiert wird, als bis zu der Stufe Mn_3O_4, ja sogar höher als Mn_2O_3. Dies beruht vielleicht auf der sekundären Erscheinung, daß der bei der Katalyse entstehende naszierende O seinerseits eine oxydierende Wirkung ausübt. Gorgeu (*Compt. rend.* **110**, (1890) 857; *Bull. soc. chim.* [3] **3**, 606). — Die Heftigkeit der Reaktion mit H_2O_2 nimmt mit der Zeit um die Hälfte ab; sie wird beschleunigt durch Gegenwart einer Spur Ag_2SO_4. Tammann (*Z. physik. Chem.* **3**, 25; *J. B.* **1889**, 32). — Vgl. hierzu auch Carnot (*Compt. rend.* **116**, (1893) 1295; *Bull. soc. chim.* [3] **1**, (1889) 277, 409, 594, 781; **9**, (1893) 214, 613); Bredig u. Müller von Berneck (*Z. physik. Chem.* **31**, (1900) 258, sowie bei H_2O_2, Bd. I, 1, 141.

32) MnO_2 erniedrigt den Schmp. des $KClO_3$. Baudrimont (*Compt. rend.* **73**, (1871) 254), und bewirkt, daß sich dasselbe bei niedrigerer Temp. und

ohne vorhergehende B. von $KClO_4$ zersetzt. Ueber die Beschleunigung der Zers. von $KClO_3$ bei Gegenwart von MnO_2: Bd. I, 1, S. 2 u. 3. MILLS u. STEVENSON (*J. Chem. Soc.* **41**, 23; *J. B.* **1882**, 290). VELEY (*Chem. News* **58**, 260; *J. B.* **1888**, 464). HODGKINSON u. LOWNDES (*Chem. News* **58**, 260; *J. B.* **1888**, 464). Ueber die Reaktion zwischen MnO_2 und $KClO_3$ auch BRUNCK (*Ber.* **26**, (1893) 1790); MAC LEOD (*J. Chem. Soc.* **65**, 202; **69**, 1015; *J. B.* **1894**, 370; *J. B.* **1896**, 347); SODEAU (*J. Chem. Soc.* **81**, 1066; *C.-B.* **1902**, II. 182, 685). Ueber Ozonbildung hierbei vgl. Bd. I, 1, S. 36. Die Einwirkung des MnO_2 auf $KClO_3$ beim Erhitzen verläuft wahrscheinlich in folgenden drei Phasen: I. $2MnO_2 + 2KClO_3 = K_2Mn_2O_8 + Cl_2 + O_2$. II. $K_2Mn_2O_8 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$. III. $K_2MnO_4 + Cl_2 = 2KCl + MnO_2 + O_2$. MAC LEOD (*J. Chem. Soc.* **55**, 184; *J. B.* **1889**, 358; *C.-B.* **1889**, I. 689). Na_2CO_3 wirkt verzögernd auf diese Reaktion, wahrscheinlich weil in seiner Gegenwart das entstehende Manganat beständiger ist. FOWLER u. GRANT (*J. Chem. Soc.* **57**, 272; *J. B.* **1890**, 447). HODGKINSON u. LOWNDES (*Chem. News* **59**, 63; *J. B.* **1889**, 357) nehmen an, daß das MnO abwechselnd reduziert und dann wieder oxydiert wird. Vgl. I, 1, S. 2 u. **3** sowie bei $HClO_3$, ferner Bd. II, 1, 104

33) Ueber die Reaktionen des MnO_2 vom thermochemischen Standpunkte, TANATAR (*Ber.* **33**, (1900) 205).

			GORGEU (1).		Oder: Ueber H_2SO_4			WRIGHT u. MENKE (1). Mittel.	PLATTNER. (Polianit).	
					MnO	71	81.61	80.61		81.21
Mn	55	63.22			O	16	18.39	18.23		18.17
2 O	32	36.78	36.5	36.75			Wasser	1.14		0.32
MnO_2	87	100.00			MnO_2	87	100.00	99.98	SiO_2	0.13
									Al_2O_3	0.17
										100.00

PLATTNER (*Pogg.* **41**, (1837) 192). — Das nach (1) dargestellte Dioxyd enthielt, bei 210° getrocknet, 18.25 % disp. O und 0.62 % Wasser. WRIGHT u. MENKE. — Der Pyrolusit enthält häufig Manganit, Psilomelan (und Baryt, Kupferoxyd usw.), Fe_2O_3, Magneteisen, Al_2O_3, Quarz und $CaCO_3$, nach H. SAINT-CLAIRE, DEVILLE u. DEBRAY (*Compt. rend.* **50**, 868; *J. B.* **1860**, 100) und nach BOUSSINGAULT (*das.* 890) häufig auch HNO_3. Analysen von ARFVEDSON (*Schw.* **42**, 210), TURNER (*Edinb. Trans.* **1828**), SCHEFFLER (*Arch. Pharm.* **35**, 260), SCHWARZENBERG u. ENGELHARDT (*Ann.* **41**, (1842) 262), SEVOZ u. BREUILHS (*Rev. geol. par Delesse* **1860**, 57) s. a. a. O. und bei DANA (*Syst.* 6. Ed. 236). S. ferner BOLLEY (*J. prakt. Chem.* **103**, 478; *J. B.* **1868**, 1003), TESCHEMACHER u. SMITH (*Z. anal. Chem.* **8**, (1869) 509), LUDWIG (*Arch. Pharm.* [2] **143**, 195; *J. B.* **1870**, 1279); PHIPSON (*Chem. News* **33**, 243; *J. B.* **1876**, 1227), LASPEYRES (*J. prakt. Chem.* [2] **13**, 1, 215; *J. B.* **1876**, 1230), PATTISON MUIR (*Chem. News* **35**, 6; *J. B.* **1877**, 1279). — Ueber Braunsteinanalyse vgl. S. 232.

b) *Wasserhaltig.* *Acide manganeux.* GORGEU. *Bildung.* — 1. Beim Kochen des Manganomanganioxyds, des Manganohydroxydes, des Manganioxyds, des Manganihydroxydes (und überhaupt aller zwischen MnO und MnO_2 liegenden Verbindungen oder Gemische) mit HNO_3 bleibt Dioxydhydrat ungelöst zurück. — 2. Aus Manganosalzen durch sehr viele oxydierende Substanzen (III, 2, 236f), meistens jedoch nicht in reinem Zustande (vgl. Darst.). — 3. Fällt aus der Lsg. von $Mn(BrO_3)_2$ in kurzer Zeit von selbst als schwarzes Pulver nieder, das bei 200° das W. vollständig verliert (6.24 % Rechn. für $3MnO_2,H_2O = 6.47$). RAMMELSBERG (*Pogg.* **55**, (1842) 57). — 4. $Mn(OH)_2$ wird durch alkalisches H_2O_2 zu Dioxydhydrat. BRODIE (*Proc. Roy. Soc.* **12**, 209; *J. B.* **1862**, 115). Vgl. S. 266 u. I, 1, 141). — 5. Beim Erwärmen von K_2MnO_4 oder $KMnO_4$ mit H_2SO_4 oder HNO_3. MITSCHERLICH. — 6. Bei Einwirkung sehr vieler reduzierender Substanzen auf $HMnO_4$ oder $KMnO_4$ (III, 2, 266). Das so aus $KMnO_4$ in neutraler Lsg. erhaltene Dioxydhydrat enthält immer Kalium, MORAWSKI u. STINGL (*J. prakt. Chem.* [2] **18**, 78; *J. B.* **1878**, 275), keineswegs aber ist die Zusammensetzung, wie MORAWSKI u. STINGL fanden, immer $K_2O,8MnO_2,3H_2O$, sondern sehr wechselnd, auch ist viel Mangan in anderer Form denn als Dioxyd vorhanden. WRIGHT u. MENKE (*J. Chem. Soc.* **37**, (1880) 35). Vgl. bei Manganite, S. 258 unter β, 7. — 7. Bei Elektrolyse (vgl. III, 2, 236) von chlorfreier, verd., schwach saurer Manganosalzlsg. SUCKOW (*Dingl.* **177**, 231; *J. B.* **1865**, 686). Am besten zersetzt man Manganoacetat oder -nitrat in verdünnter Lsg., durch einen schwachen Strom, wobei sich an der als + Pol dienenden Platinplatte dünne, farbenspielende Schichten von MnO_2,H_2O absetzen. (Gef. 72.88 u. 71.59 % Mn (Rechn. 72.7) in dem im Vakuum über konz. H_2SO_4 getrockneten; andere Bestimmungen nicht ausgeführt.) Ueber elektrolytische Darstellung aus $MnCl_2$ BOEHRINGER u. SÖH-

(*D. R.-P.* 117129). Vgl. auch S. 236, Reaktionen der MnO-Salze. — 8. Aus den braunen Lsgg. derjenigen Manganoxyde, welche mehr O als das Oxyd MnO enthalten, in stark überschüssiger HCl scheidet W. Dioxydhydrat aus. Fisher *J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 409), jedoch stark mit niedrigeren Hydroxyden verunreinigt. Wasserfrei enthalten die Niederschläge auf 5MnO: 16 bis $36MnO_2$. Pickering (*J. Chem. Soc.* **35**, (1879) 654). War das ursprüngliche höhere Oxyd kaliumhaltig, so enthält auch der Nd. Kalium, obwohl weniger als das ursprüngliche Oxyd. Wright u. Menke (*J. Chem. Soc.* **37**, (1880) 32). — Sehr reine Oxydhydrate erhält man durch Zersetzen von $MnCl_3$ mit viel W. Dieselben besitzen jedoch stets verschiedene Zusammensetzung: In acht Fällen war nur ein Produkt ziemlich wasserfrei; dieses veränderte sein Gewicht beim Erhitzen auf 100° nur wenig. Die übrigen sieben Produkte veränderten ihr Gewicht bei 100° um so stärker, je mehr W. sie enthielten, und zwar nahmen sechs an Gewicht ab, und eines an Gewicht zu. Die Aufnahme von O war unabhängig von dem Gehalt des Oxydes an MnO_2. Bei längerem Liegen an der Luft wird das Verhalten beim Erhitzen verändert, zuweilen gerade in das Gegenteil verwandelt. Auch die Menge des bei 100° und bei 200° zurückgehaltenen Wassers ist sehr verschieden, sie beträgt bei 200° in feuchter Luft 3 bis 6%, in trockener Luft 0.7 bis 1.7%. Pickering (*Chem. News* **43**, 189, 201, 213, 225; *J. B.* **1881**, 243). — 9. Ueber Bildung von MnO_2,xH_2O aus $KMnO_4$ und einem Gemisch von Na_2S_3 und $Na_2S_2O_3$, vgl. $KMnO_4$.

Darstellung. — Wird nur aus alkalifreien und sonst reinen Rohstoffen frei von fremden Substanzen erhalten (Darst. 1 bis 3). Bei vielen Darstellungsweisen erhält man es nicht mit dem berechneten Sauerstoffgehalt. Gorgeu. Wright u. Menke. Pickering. — 1. Man kocht reines, fein gepulvertes Mn_3O_4 wiederholt mit konz. HNO_3 aus. Berthier. Gorgeu (*Ann. Chim. Phys.* [3] **66**, 154; *J. B.* **1862**, 155). Wenn das Waschwasser nicht mehr sauer ist, verteilt sich das Dioxydhydrat darin zu einer braunen Flüssigkeit, die im durchfallenden Lichte klar, im reflektierten trübe erscheint. Sie läßt sich weder durch Filtrieren, noch durch Schütteln oder langes Stehen klären, leicht aber durch Zusatz von sehr kleinen Mengen HNO_3, H_2SO_4, HCl, NH_3, KOH, $Ba(OH)_2$ oder anderer Substanzen. Gorgeu. Vgl. auch Volhard (*Ann.* **198**, (1879) 318) und S. 256. — 2. Man erhitzt $MnCO_3$ an der Luft auf 260° und zieht noch vorhandenes MnO oder $MnCO_3$ durch heiße HNO_3 oder sehr verd. kalte HCl aus. Forchhammer. Der höchste Dioxydgehalt wird nach Reissig (*Ann.* **103**, 27; *J. B.* **1857**, 206) bei dreistündigem Erhitzen des Karbonates auf 300° erhalten, wobei konstant $MnO,2MnO_2$ hinterbleibt. — 3. Man leitet durch in W. verteiltes $MnCO_3$ anhaltend und in großem Ueberschuß Cl, so daß die Flüssigkeit nach 24 Stunden noch freies Cl enthält, und entzieht noch beigemengtes $MnCO_3$ durch verdünnte kalte HNO_3. Berthier, durch Kochen mit wenigstens 10%iger HNO_3. Gorgeu. Nach Otto (*Ann.* **93**, (1855) 377) ist die durch Cl erzeugte Verbindung unzweifelhaft Dioxydhydrat und enthält keine andere Oxydationsstufe; jedoch fand er auch in dem wiederholt mit verdünnter (kalter) HNO_3 ausgezogenen Nd. auf 10 At Mn nur 19 At. O. Nach Gorgeu enthält das nicht mit HNO_3 behandelte Hydrat auf 100 MnO nur 15.6 Sauerstoff (Rechn. für $MnO_2 = 22.54$). Ueber den ursprünglichen Nd. s. S. 256 unter b, α u. ff. — Nach folgenden Methoden wird es mehr oder weniger unrein erhalten: 4. Beim Zersetzen eines Manganosalzes mit Chlornatron oder klarer Chlorkalklsg. R. Phillips (*Phil. Mag. Ann.* 5, 216), E. Dingler (*Kastn. Arch.* **18**, 252), Winkelblech (*Ann.* **13**, 262), oder mit Brom. Böttger (*Jahrb. d. phys. Ver. z. Frankf. a. M.* **1857** u. **1858**, 47; *J. B.* **1859**, 202) erhitzt fein zerriebenes $MnCl_2$ mit klarer Chlorkalklösung. Aber nach Gorgeu (*a. a. O.*) enthält die mittelst Chlorkalk bereitete Verbindung wasserfrei 11.8% CaO, daneben das Mn vollständig als MnO_2. In dem aus $MnCl_2$ und Kaliumacetat durch Erhitzen mit Br erhaltenen Nd. fanden Wright u. Menke (*J. Chem. Soc.* **37**, (1880) 41) bei sehr großem Ueberschuß von Kaliumacetat das Mn vollständig als MnO_2, aber im wasserfrei gedachten Nd. 13.03% K_2O, bei wenig Kaliumacetat zwar viel weniger K_2O, dann aber auch viel weniger Sauerstoff. Aehnliches fand J. Post (*Verh. d. Ver. z. Ref. d. Gewerbfl.* **60**, 297) bei Anwendung von Natriumacetat. Die Mengen des mit HClO gebildeten Mangandioxydhydrates wechseln je nach den relativen Mengen von angewandtem $MnCl_2$ und HOCl in folgender Weise:

Relat. Menge des angew. $MnCl_2$:	2	2	2	3	4
" " " " HClO:	2	3	4	2	2
Relat. Menge des erhaltenen MnO_2:	1.0	1.44	2.02	1.05	1.10

E. u. B. Klimenko (*Ber.* **29**, (1896) 478). — 5. Man kocht $KMnO_4$ mit überschüssiger H_2SO_4, HNO_3 oder Oxalsäure bis zum Niederfallen des Dioxydhydrats. Mitscherlich. Rammelsberg (*Ber.* **8**, 233; *J B.* **1875**, 212) setzt zu einer Mischung von $KMnO_4$ und konz. H_2SO_4 allmählich Wasser. Fremy (*Compt. rend.* **82**, 1231; *J. B.* **1876**, 249) versetzt die aus $KMnO_4$ und überschüssiger H_2SO_4 gebildete gelbe Lsg. des Mangandioxydsulfates (S. 287f) mit W., wobei das Mn vollständig als Dioxyd niederfällt. So dargestellt, ist es rot. van Bemmelen. — Es ist [wie getrocknet?] MnO_2,H_2O, Mitscherlich (gef. 72.57% Mn_3O_4, 9.88 O; Rechn. 72.70 u. 10.16). — Es ist (über konz. H_2SO_4 getrocknet, Morawski u. Stingl) $3MnO_2, 2H_2O$, Rammelsberg (gef. 55.48% Mn und 15.63 O außer dem im MnO vorhandenen Sauerstoff; Rechn. 55.55 u. 16.16); es ist [wie getrocknet?] MnO_2, $2H_2O$, Fremy (gef. im Mittel 44.6% Mn, 25 1 O, 30.3 H_2O; Rechn 44.72; 26.02 u. 29.27). — Aber das mit HNO_3 dargestellte Dioxydhydrat enthielt nach Wright u. Menke (*a. a. O.*), neben konz. H_2SO_4 mehrere Monate getrocknet, bei einer Darst. $27MnO_2$, 2MnO, $1K_2O$, $8H_2O$ (gef. im Mittel 75.33% MnO; 15.91 O; 3.46 K_2O; 5 27 H_2O; Rechn. 75.45; 15.83; 3.45; 5.27; bei einer anderen Probe $32MnO_2$, 2MnO, $1K_2O$, $22H_2O$, (gef. im Mittel 70 68% MnO; 14.91 O; 2.80 K_2O; 11.56 H_2O; Rechn. 70.67; 14.99; 2.75; 11.59). Nach Rammelsberg mittelst H_2SO_4 dargestellt ist es (nach mehrtägigem Stehen über konz. H_2SO_4) $23MnO_2$, $1K_2O$, $22H_2O$ (gef. 65.51% MnO, 14.89 O, 3.69 K_2O; Rechn. 65 57; 14.77; 3.77). Wright u. Menke. Nach Fremy bereitet enthält es $10MnO_2$, MnO, $22^1/_2H_2O$ in lufttrocknem Zustande. van Bemelen (*Ber.* **13**, (1880) 1466). — Der Nd., welcher aus Lsgg. von $KMnO_4$ mit Oxalsäure ausgeschieden wird, besitzt getrocknet die Zusammensetzung $2MnO_2,H_2O$. Lumière u. Seyewetz (*Bull. soc. chim.* [3] **7**, 538; *J. B.* **1892**, 1705). — 7. Aus einem Manganosalz und $KMnO_4$, und zwar zersetzen in verd. Lsg. drei Mol. Manganosalz genau 2 Mol. $KMnO_4$. Forchhammer (*Overs. over K. Dansk. Vid. Selsk. Forh.* **1856**, 91). Falls man das Manganosalz allmählich zu dem $KMnO_4$ setzt und die Flüssigkeit durch $CaCO_3$ neutral erhält, fällt bei diesem Verhältnis das Mn vollständig als Hydrat nieder: $3MnCl_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O = 2KCl + 4HCl + 5MnO_2$. Beim umgekehrten Verfahren ist Mn vollständig gefällt, wenn zu 4 Mol. Manganosalz 2 Mol. $KMnO_4$ gesetzt sind; der Nd. enthält dann 5 Mol. MnO_2 auf 1 Mol. MnO. Bei weiterem Zusatz von $KMnO_4$ wird letzteres durch den Nd. zersetzt, bis derselbe in Dioxydhydrat verwandelt ist: $4MnCl_2 + 2KMnO_4 + 3H_2O = 2KCl + 6HCl + 5MnO_2,MnO$ und: $3(5MnO_2,MnO) + 2KMnO_4 + 2HCl = 2KCl + 20MnO_2 + H_2O$. Hierbei entwickelt sich weder O noch Cl. Gorgeu (*Ann. Chim. Phys.* [3] **66**, (1862) 159). Der bei 70 bis 80° gebildete [wie getrocknete?] Nd. ist nach Guyard (*Bull. soc. chim.* **6**, 81; *J. B.* **1863**, 679) MnO_2,H_2O (Analysen sind nicht angeführt). Vgl. Habich (*Z. anal. Chem.* **3**, 474; *J. B.* **1865**, 713). Er ist über konz. H_2SO_4 getrocknet, $3MnO_2,2H_2O$ (gef. 56% Mn, 1.33 H; Rechn. 55.55 u. 1.35); bei 100° $4MnO_2,H_2O$ (gef. 59 94% Mn; Rechn. 60.1), doch hält er hartnäckig kleine Mengen Kalium zurück. Morawski u. Stingl (*J. prakt. Chem.* [2] **18**, (1878) 90, 97). Nach Wright u. Menke enthält der Nd. immer Kalium, am wenigsten (1.63% des wasserfreien), wenn das $KMnO_4$ zu stark überschüssigem Manganosalz in der Kälte gefügt wurde, am meisten (6.67% des wasserfreien) beim umgekehrten Verfahren und bei 80 bis 85°. So bei 5%igen Lsgg., bei welcher Konzentration aber der Niederschlag bis zu 6.17% Sauerstoff weniger enthält, als für MnO_2 erforderlich. Bei $^1/_2$%igen Lsgg. enthält der Nd. zwar alles Mn als Dioxyd, aber auch dann reichlich Kalium. Wright u. Menke. Nach Volhard enthält Guyard's Nd. immer zu wenig O, dagegen erhält man nach ihm beim Auflösen von 10 g $MnSO_4,5H_2O$ in 0.5 l W., Versetzen mit 100 ccm HNO_3 vom spez. Gew. 1.2, Eintropfen der konz. Lsg. des $KMnO_4$ in die bis nahe zum Sieden erhitzte Flüssigkeit und etwa einstündiges Digerieren auf dem Wasserbade mit einem geringen Ueberschuß des $KMnO_4$, Auswaschen mit salpetersäurehaltigem W. und Trocknen an der Luft ein reines Dioxydhydrat, das höchstens Spuren von Kalium enthält. Die genau so bereitete Verbindung enthielt zwar das Mn vollständig als Dioxyd, aber zugleich 3.07% K_2O (Mittel über konz. H_2SO_4). Wright u. Menke. Allen anderen Beobachtungen widerspricht die Angabe von Jones (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 100), daß konz. Lsgg., von $KMnO_4$ und $MnCl_2$ Manganihydroxyd (gef. 62.13% Mn; Rechn. 62.5) neben O und Cl liefern: $MnCl_2 + KMnO_4 = Mn_2O_3 + KCl + Cl + O$, verd. Lsgg. dagegen Manganihydroxyd und O ohne Cl. — Die Zusammensetzung der nach verschiedenen Methoden dargestellten Mangandioxydhydrate entspricht meist nicht genau der Formel MnO_2, sondern die Körper enthalten weniger Sauerstoff. Es rührt dies von der Reduktion her, welche MnO_2 durch Salpetersäure oder durch $HMnO_4$ zu erleiden

vermag und welche sich deutlich nachweisen läßt. Gorgeu (*Compt. rend.* **110**, (1890) 1134; *Bull. soc. chim.* [3] 4, 16). —

In für weitere Verarbeitung brauchbarer Form erhältlich, wenn man zu einer warmen Lsg. von 79 g $KMnO_4$ in 1500 ccm W. nach und nach eine warme Lsg. von 180 g Manganoacetat (enthaltend ca. 23 % Mn) in 2 l W., stark mit Essigsäure angesäuert, hinzufügt, den ausfallenden Nd. dekantiert und mit warmem W. auswäscht; unter W. zum Gebrauche aufzubewahren. Christensen (*Z. anorg. Chem.* **27**, (1901) 322). — 8. Man trägt eines der Kaliummanganisulfate in verd. H_2SO_4 ein, wobei es sich mit brauner Farbe löst. Aus dieser Lsg. scheidet sich bald ein zimmtbrauner Nd. aus, der möglichst rasch filtriert, mit W., A. und Ae. ausgewaschen und durch Erwärmen getrocknet wird. Braunes Pulver, welches das letzte Wassermol. erst bei hoher Temp. verliert. Franke (*J. prakt. Chem.* [2] **36**, (1887) 464).

Eigenschaften. — Das reine Dioxydhydrat bildet ein schwarzes bis braunschwarzes, sehr lockeres, stark abfärbendes Pulver, meistens mit metallglänzenden Teilchen. Bei Gegenwart von fremden Metalloxyden zeigt es häufig andere Farben. — D. des Hydrats im Mittel 2.58. Wernicke (*Pogg.* **141**, 116; *J. B.* **1870**, 299). Brechungsindex und Dispersion s. Wernicke (*Pogg.* **139**, 132; *J. B.* **1870**, 164). — Völlig rein entfärbt es $KMnO_4$ gar nicht. Das nicht die volle Sauerstoffmenge enthaltende Dioxydhydrat entfärbt eine entsprechende Menge Permanganat. Es rötet stark Lackmus, nimmt aus Lsgg. von KOH, $Ca(OH)_2$ und $Ba(OH)_2$ erhebliche Mengen der Basen auf, aus gelösten Alkalikarbonaten oder aus gefälltem $BaCO_3$ oder $CaCO_3$, ja sogar aus Marmorpulver ebenfalls, unter Entwicklung von CO_2. Es macht neutrale Lsgg. von Ca-, Ba-, Mn- und Ag-Salzen, ja selbst von K_2SO_4 oder NaCl sofort und deutlich sauer. Gorgeu (*Ann. Chim. Phys.* [3] **66**, (1868) 159, ferner *Compt. rend.* **110**, (1890) 1134; *Bull. soc. chim.* [3] **4**, (1890) 16); es unterscheidet sich hierin von dem wasserfreien MnO_2, welches diese Rkk. nur sehr schwach liefert. Vgl. ferner Salze des MnO_2 mit Basen, S. 256. — Ueber konz. H_2SO_4 verliert es allmählich, noch nach mehreren Monaten, Wasser. Bei einigen wenigen Proben begann der Wasserverlust sich zu verlangsamen, wenn sie bis zur Zusammensetzung $3MnO_2, 2H_2O$ getrocknet waren, die meisten waren zu diesem Zeitpunkt viel wasserärmer. Auch nach vielen Stunden wird es weder bei 100° noch bei 210° wasserfrei, sondern zeigt noch sehr wechselnden Wassergehalt. Bei 100° geht kein, bei 210° langsam O fort. Wright u. Menke. Das nach (3) dargestellte, bei 100° getrocknete Hydrat ist $3MnO_2, 2H_2O$ (gef. 77 % Mn_3O_4, $12H_2O$; Rechn. 77.10 u. 12.12), wird aber beim Kochen mit mäßig konz. HNO_3 unter teilweiser Lsg und Entwicklung von O zu einem anderen Hydrat, das, bei 100° getrocknet, braunschwarze, dichte, zähe Klumpen von erdigem Bruche darstellt und die Zusammensetzung $4MnO_2,H_2O$ besitzt (gef. 84 % Mn_3O_4, 4.5 H_2O; Rechn. 83.42 u. 4.92). Berthier.

Die Zersetzungstemp. durch Hitze ist bei wasserhaltigem MnO_2 wie bei wasserfreiem dieselbe (etwa 400°). Gorgeu (*Compt. rend.* **110**, (1890) 1134; *Bull. soc. chim.* [3] **4**, 16). — Gefälltes MnO_2 ist nur bei Gegenwart von $KMnO_4$ oder Mn_2O_7 beständig, sonst verliert es O und geht in niedere Oxyde über. Morse (*Ber.* **30**, (1897) 48). — Löst sich in Perschwefelsäure unter starker O-Entwicklung zu $MnSO_4$. Traube (*Ber.* **22**, (1889) 1524). — Reagiert mit Aluminiumsulfit unter Bildung von $MnSO_4$ und $Al(OH)_3$. Scurati-Manzoni (*Gazz. chim. ital.* **13**, (1883) 567). Die analoge Reaktion vollzieht sich mit Zinksulfit und mit Chromsulfit, allerdings erst beim Kochen, dann aber vollständig. Scurati-Manzoni (*Gazz. chim. ital.* **14**, 359; *J. B.* **1884**, 400). — Gelbes $(NH_4)_2S$ verwandelt in rotes MnS. Priwoznik (*Ann.* **171**, 115, *J. B.* **1873**, 247). — Ueber Anwendung der Oxydationswirkung für hygienische

Zwecke: POLACCI (*Ann. chim. med. farm.* [4] 2, (1885) 214). — Das elektromotorische Verhalten ist konstant bei Schichten von 2.3 milliontel mm Dicke. SCHREBER (*Ann. Phys.* [2] **36**, 662; *J. B.* **1889**, 278). — Bildungswärme $Mn + O_2 + H_2O = MnO_2,H_2O + 166.33$ Kal.; $Mn(OH)_2 + O = MnO_2,H_2O + 21.56$ Kal. THOMSEN (*Thermochem. Unters.* III. 271).

		FRANKE.	
MnO	67.66	66.43	68.18
O	15.25	15.19	
H_2O	17.09		
MnO_2,H_2O	100.00		

Der *Groroilith* bildet rundliche, bräunlichschwarze Massen von rötlichbraunem Striche. Wesentlich MnO_2,H_2O, aber mit Thon, Thonerde u. a. verunreinigt. S. die Analysen von BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* **51**, 19; *Dana's Syst.* 6. Ed. 257).

c) *Kolloidale Form des Mangandioxydhydrates.* — Dasselbe geht, wenn aus $Mn(OH)_2$ und HOCl oder aus $KMnO_4$ und $Na_2S_2O_3$ dargestellt, nach vollständigem Auswaschen in eine kolloidale, tiefbraune Lsg. über. SPRING (*Ber.* **16**, (1883) 1142); SPRING u. BOECK (*Bull. soc. chim.* [2] **48**, (1887) 170). Der dabei ungelöst bleibende Rückstand entspricht der Zusammensetzung $Mn_6O_{12},4H_2O$, durch Eindampfen der Lsg. hinterbleibt ein Rückstand mit 59.32 Mn, 11.09 H_2O und 29.59 O, entsprechend der Formel $Mn_7O_{12},4H_2O$. Ueber Fällung der kolloidalen Lsg. durch Salze und Säuren: SPRING u. BOECK. Vgl. auch S. 253.

d) *Verbindungen des Mangandioxyds.* a) *Mit Säuren.* — Versetzt man die Lsg. von Pb_3O_4 in Eisessig mit $MnSO_4$, solange noch $PbSO_4$ gefällt wird, so wird ein tief rotbraunes Filtrat erhalten, in dem SCHÖNBEIN $Mn(CH_3.CO_2)_4$ neben $Mn(CH_3.CO_2)_2$ annimmt. Aus dem reinen Bleiperoxyd erhält er auf gleiche Weise reines $Mn(CH_3.CO_2)_4$. Die Lsgg. scheiden in der Kälte nur sehr langsam, beim Erwärmen rascher Mangandioxyd-[hydrat] aus. Sie wirken oxydierend, jedoch weniger stark, als das Bleidioxydsalz (s. Bd. III). SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* **74**, 325; *J. B.* **1858**, 188). H_2O_2 entfärbt unter Sauerstoffentwicklung und Bildung von $Mn(CH_3.CO_2)_2$. SCHÖNBEIN (*Verh naturf. Ges. Basel* 2, 113; *J. B.* **1858**, 59). Auch $Mn(SO_4)_2$ (III. 2, 288) und $MnCl_4$ werden durch W. unter Abscheidung von wesentlich Dioxyd enthaltenden Niederschlägen zersetzt. — Bez. des Sulfats vgl. S. 288.

b) *Mit Basen. Manganigsaure Salze. Manganite.* — Solche Verbindungen kommen natürlich als *Psilomelan, Varvicit, Wad, Crednerit, Lampadit* (Bd. IV, Kupfer und Mangan), *Asbolit* (Bd. IV, Kobalt und Mangan) vor.

Ueber die künstlichen Manganite sind die Angaben häufig widersprechend. Es scheint daher angezeigt, alle hierher gehörenden Verbindungen oder Gemenge der Uebersicht wegen an dieser Stelle im Zusammenhange zu behandeln.

α) *Manganomanganit (Manganigsaures Manganoxydul).* — Alkalimanganite und Calciummanganit (s. β) setzen sich mit Manganosalzen leicht zu Manganomanganiten um. GORGEU (*Ann. Chim. Phys.* [3] **66**, (1862) 161). — Bei Einwirkung einer Lsg. von K_2MnO_4 oder $KMnO_4$ auf Manganosalze bilden sich je nach dem angewandten Verhältnis der Salze verschiedene [doch ohne Zweifel stets kaliumhaltige, JÖRGENSEN], hierhergehörende Salze; so bei 1 Mol. $KMnO_4$ auf 4 oder 5 Mol. Manganosalz entweder $5MnO,Mn_2O_7 = 2MnO, 5MnO_2$, oder $4 MnO,Mn_2O_7 = MnO,5MnO_2$ [vgl. GORGEU bei Dioxydhydrat, Darst. (7)]. Bei Anwendung von 3 Mol. Manganosalz entsteht bei 70 bis 80° Dioxydhydrat [s. dieses, Darst. (7)]. Diese Niederschläge sind sämtlich sammetartig braunviolett, liefern bei schwachem Glühen Oxyd, bei Rotglut und Luftabschluß orangegelbes, an der Luft rotes Mn_3O_4, bei heftigem und langem Glühen fast reines MnO [?], in Wasserstoff geglüht schließlich MnO. Aus 1 Mol. K_2MnO_4 mit 5, 4 oder 3 Mol. Manganosalz entstehen a) $5MnO,MnO_3 = 2MnO,MnO_2$, b) $4MnO,MnO_3 = 3MnO,2MnO_2$ und c) $3MnO,MnO_3 = MnO,MnO_3$ in wasserhaltigem Zustande als braunschwarze bis braunrote Ndd. GUYARD (*Bull. soc. chim.* [2] **1**, (1864) 81; *J. B.* **1863**, 679). Analysen und Unterscheidungsmerkmale sind nicht angeführt. — Wird Mangandioxydhydrat in kalter konz. HCl gelöst und die braune Lsg. mit viel W. verdünnt, so entstehen schwarz- bis hellbraune Ndd. von wechselnder Zusammensetzung, gewöhnlich zwischen 16 und 36 Mol. MnO_2 auf 5MnO

enthaltend. PICKERING (*J. Chem. Soc.* **35**, (1879) 654, mit vielen Zahlenbelegen). Siehe ferner $MnCl_2$.

αα) $2MnO,3MnO_2$. — Man trägt $5K_2SO_4,2Mn_5(SO_4)_8$ (vgl. dieses) in W. ein, rührt schnell um, gießt das nunmehr H_2SO_4-haltige W. ab, und wäscht mit reinem W., dann mit A. und Ae. nach. Kleine, gelblich glänzende Blättchen, in dichten Massen von braunschwarzer Farbe. Verwandelt sich beim Stehen in der Fällungsflüssigkeit in $MnSO_4$ und Mangandioxydhydrat. FRANKE (*J. prakt. Chem.* [2] **36**, (1887) 170).

		FRANKE.	
5Mn	68.24	68.45	68.25
8O	31.76	31.55	31.75
$3MnO_2,2MnO$	100.00	100.00	100.00

ββ) $MnO,2MnO_2$. — Bleibt als Rückstand von konstanter Zusammensetzung beim Erhitzen von möglichst lockerem $MnCO_3$ an der Luft auf 300°, wobei CO_2 vollständig entweicht (gef. im Mittel 67.47 % Mn, 32.53 O; Rechn. 67.35 u. 32.65). REISSIG (*Ann.* **103**, (1857) 27, mit vielen Zahlenbelegen).

γγ) $MnO,5MnO_2$. — Dies ist die Zusammensetzung des Nd., welcher in alkal. Lsg. von Mn-Salzen mit H_2O_2 entsteht. Dunkelbraun, enthielt 15.8 % dispon. Sauerstoff. CARNOT (*Bull. soc. chim.* [3] **1**, 275; *J. B.* **1889**, 2395). GORGEU (*Bull. soc. chim.* [3] **3**, (1890) 781) konnte unter gleichen Umständen ein Oxyd mit höchstens 11.3 % disp. O erhalten. Nach HAASS (*Ber.* **17**, (1884) 2254) entspricht die Zusammensetzung des Einwirkungsproduktes des H_2O_2 auf $Mn(OH)_2$ den Formeln Mn_2O_3 bis Mn_5O_8. — 1. Man läßt überschüssiges Cl auf in wenig W. verteiltes reines $MnCO_3$ einwirken, bis der Nd. mit Säuren nicht mehr aufbraust und das Gemisch stark nach Cl riecht. Enthält, auf wasserfreie Substanz berechnet, 15.6 % disp. O (Rechn. 15.81). GORGEU (*Ann. Chim. Phys.* [3] **66**, (1862) 159). Bei sehr langem Einwirken des Cl erhält man einen Nd., der größtenteils aus Mangandioxydhydrat besteht, anfangs eine gewisse Menge KOH neutralisiert, aber nach dreijährigem Verweilen in destilliertem W. neutral wurde. GORGEU (*Compt. rend.* **88**, (1879) 797). — POST (*Verh. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbefl.* **58**, 468; *Ber.* **12**, (1879) 1459) fand in einem mit W. bis zum Verschwinden der Manganreaktion im Waschwasser ausgekochten und bei 250 bis 280°, wo jedoch O entweicht (vgl. unten [2]), getrockneten schwarzen Nd. im Mittel 95.7 % MnO_2 und 5.12 MnO. — 2. Beim Einleiten von Cl in alkalifreies [vgl. Dioxydhydrat, Darst. (4)]. Manganoacetat bei 52°, Waschen, bis das Waschwasser chlorfrei ist, und Trocknen. Schwarze, glänzende Schuppen, die bei 30 bis 40° an der Luft getrocknet, der Formel $3(MnO,5MnO_2),10H_2O$ entsprechen (gef. 75.37 % MnO, 14.06 O, 10.54 H_2O; Rechn. 75.25; 14.14; 10.61); bei 60 bis 100° getrocknet sind sie $MnO,5MnO_2,2H_2O$ (gef. 78.73 % MnO, 14.6 O, 6.57 H_2O; Rechn. 78.58; 14.77 u. 6.65); bei 120° getr. $2(MnO,5MnO_2),3H_2O$ (gef. 80.26 % MnO, 14.9 O, 4.6 H_2O; Rechn. 80.38; 15.11; 4.51). Beginnt bei 140° O aus der Luft aufzunehmen und besitzt dann, bei 160 bis 170° getrocknet, die Zusammensetzung $2(MnO,11MnO_2),3H_2O$, bei 200 bis 250° bis zum konstanten Gewicht im Luftstrome erhitzt, $MnO,11MnO_2,H_2O$ (gef. 81.48 % MnO_2, 16.79 O, 1.69 H_2O; Rechn. 81.44; 16.84; 1.72). Im Sauerstoffstrome beginnt es schon bei 100° O aufzunehmen und wird darin bei 180 bis 190° zu $MnO,23MnO_2,2H_2O$ (gef. 80.91 % MnO, 17.32 O, 1.77 H_2O; Rechn. 80.82; 17.47; 1.71). In keinem Falle wird es zu Dioxyd, beim Rotglühen in O dagegen zu Mn_3O_4, in Wasserstoff zu MnO. VELEY (*J. Chem. Soc.* 37, (1880) 581), mit vielen Zahlenbelegen. — 3. Man schmilzt $MnSO_4$ einige Stunden mit KNO_3 zusammen, wobei man $MnO,5MnO_2$ als braunes, kristallinisches Pulver vom spez. Gew. 3.41 mit 15.8 % disp. O erhält. LEPIERRE (*Bull. soc. chim.* [3] **13** (1895) 597).

δδ) $MnO,10MnO_2$. — Soll durch Oxydation von MnO-Salzen mit HNO_3 bei Gegenwart oder bei Abwesenheit von $KClO_3$ entstehen. SPRING u.

Lucion (*Bull. soc. chim.* [3] **3**, (1890) 4); Carnot (*Compt. rend.* **116**, (1893) 1375); Stone (*Chem. News* **48**, (1883) 273).

εε) $MnO,22MnO_2,28H_2O$. — Durch Kochen einer Lsg. von NH_4MnO_4 mit HNO_3. Christensen (*Z. anorg. Chem.* **24**, (1900) 203).

Die folgende Tabelle von Gröger (*Chem. Ztg.* **18**, (1893) 743) veranschaulicht die Oxydationsstufe der Produkte, welche bei Reduktion von $KMnO_4$ mit verschiedenen Reduktionsmitteln entstehen; die Zahlen bedeuten den an das Doppelmolekül Mn_2O_2 gebundenen akt. Sauerstoff, in Atomen ausgedrückt.

Reduktionsmittel	1 %ige Lsg. von $KMnO_4$		0.1 %ige Lsg. von $KMnO_4$	
	neutrale	saure	neutrale	saure
Sulfit	1.98	1.83	1.82	1.99
Hyposulfit	1.59	2.00	1.65	1.86
Kaliumjodid	1.98	2.00	1.95	1.98
Kaliumarsenit	—	1.00	—	1.44
CH_3OH	1.77	1.86	1.96	2.00
C_2H_5OH	1.81	1.97	2.00	1.97
C_3H_7OH	1.93	1.99	2.00	1.97
Glycerin	1.35	1.66	1.57	1.69
Aceton	—	1.59	—	1.78
Oxalsäure	1.33	—	1.20	—

Eine beim Erwärmen leicht O abgebende Mn-Verbindung wird gewonnen, wenn man eine wssr. Alkalilsg. oder Erdalkalisuspension mit C_2H_2 sättigt, und dann langsam unter fortgesetztem Einleiten von C_2H_2 wssr. Permanganatlsg. einträgt, welche nicht im Ueberschuß vorhanden sein darf. Macalpine (*D. R.-P.* 152018 (1904)).

Zur Theorie dieser verschiedenen Verbindungen: Veley (*Chem. News* **44**, 241; *J. B.* **1881**, 243; *J. Chem. Soc.* **41**, 56; *J. B.* **1882**, 303). Derselbe vermutet die Existenz noch komplizierterer Verbindungen, wie $Mn_{24}O_{45},8H_2O$; $Mn_{24}O_{46}$, mit 2 oder 3H_2O; $Mn_{24}O_{47},2H_2O$ usw.

β) *Alkalimanganite* (*Manganigsaure Alkalien*). — 1. Durch Vermischen eines Manganosalzes mit Alkali und Einleiten von Luft. S. bes. Manganomanganihydroxyd (III, 2, 243). Bei Ueberschuß von KOH enthielt der braune Nd. (wasserfrei gedacht) K_2O, 25MnO, 27MnO_2 (gef. 2.23 K_2O, 87.53 MnO_2, 10.24 O; Rechn. 2.23; 87.53; 10.24). Wright u. Menke (*J. Chem. Soc.* **37**, (1880) 40). (Folglich annähernd Mn_2O_3. Jörgensen.) Ueber ähnliche Ndd., durch Oxydation von Manganosalzen entstanden, siehe ferner Dioxydhydrat und J. Post (*Verhandl. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbefl.* **60**, (1881) 297). — 2. Das reine Dioxydhydrat [Darst. (1)] nimmt aus verdünntem K_2CO_3 oder Na_2CO_3 in der Kälte wie in der Hitze etwa 7 % K_2O oder 4.1 % Na_2O auf, etwa der Formel R_2O, 15MnO_2 entsprechend (Rechn. 6.79 % K_2O u. 4.54 Na_2O). Gorgeu (*Ann. Chim. Phys.* [3] **66**, (1862) 157). Beim Erhitzen des (schon kaliumhaltigen) Dioxydhydrats [Darst. (7)] mit K_2CO_3 oder KOH, Auswaschen mit heißem W. und Trocknen bei 100° entsteht K_2O, 8 MnO_2, 3 H_2O (gef. im Mittel 51.56 % Mn, 9.45 K, 0.8 H; Rechn. 52.12; 9.26; 0.71) Morawski u. Stingl (*J. prakt. Chem.* [2] **18**, (1878) 91). Nach Wright u. Menke (*J. Chem. Soc.* 37, (1880) 35) ist jedoch der so erhaltene, über konz. H_2SO_4 bis zum anscheinend konstanten Gewicht getrocknete Nd. 4K_2O, 21MnO_2, 19H_2O (gef. 58.51 % MnO, 13,24 O, 14,87 K_2O; Rechn. 58.39; 13.20; 14.77) und enthält bei 100° noch 9.73 % Wasser. — 3. Durch Einleiten von CO_2 in die Lsg. der Manganate. — 4. Durch starkes Glühen der Permanganate — 5. Durch Glühen von Manganat mit Alkali. (Für 3, 4 und 5 vgl. Kaliummanganit, bei Mn u. K). — 6. Durch Glühen von Manganosalz mit Alkali und Alkalinitrat, vgl. Natriummanganit (bei Mn u. Na). — 7. Aus $KMnO_4$ durch Reduktionsmittel: a) SO_2, durch die kalte Lsg. geleitet, fällt einen braunen Nd. K_2O, 2MnO, 12MnO_2 (gef. 77.74 % MnO, 14.97 O, 7.29 H_2O; Rechn. 77.66; 15; 7.34). Wright u. Menke (*J. Chem. Soc.* **37**, (1880) 34). — Nach Gläser (*Monatsh.* **6**, (1885) 329; 7, (1886) 651) entspricht der durch Reduktion von $KMnO_4$ mittels $Na_2S_2O_3$ in neutraler Lsg. entstehende Nd. der Zusammensetzung $KH_3Mn_4O_{10}$, was von Hönig u.

ZATZEK, (*Monatsh.* 7, (1886) 48) bestritten wird; nach HÖNIG u. ZATZEK (*Monatsh.* 4, (1883) 738; 6, (1885) 492) hat der aus alkalischer Lsg. ausfallende Nd. die Zusammensetzung $KH_3Mn_5O_{12}$; vgl. bei $KMnO_4$. — b) Durch organische Substanzen in neutraler Lsg. So erhielten MORAWSKI u. STINGL (*J. prakt. Chem.* [2] 18, (1878) 78) mit KCNS, Aethylalkohol (selbst von 0.1 %), Kaliumoxalat [vgl. FLEISCHER (*Ber.* 5, (1872) 353)] oder Glycerin immer denselben braunen Nd., der bei 100° $K_2O, 8MnO_2, 3H_2O$ war:

I. $3KCNS + 8KMnO_4 + 3H_2O = K_2O,8MnO_2,3H_2O + 3KCNO + 3K_2SO_4$.

II. $6C_2H_5OH + 8KMnO_4 = K_2O,8MnO_2,3H_2O + 6C_2H_3O_2K$.

III. $12K_2C_2O_4 + 8KMnO_4 + 3H_2O = K_2O,8MnO_2,3H_2O + 15K_2CO_3 + 9CO_2$.

IV. $12C_3H_8O_3 + 56KMnO_4 = 7(K_2O,8MnO_2,3H_2O) + 21K_2CO_3 + 15CO_2 + 27H_2O$.

Gef. im Mittel nach I: 51.95 % Mn, 9.55 K, 0.78 H; nach II: 51.78; 9.5; 0.75; nach III: 52.39; 9.26; 0.71; nach IV: 52.07; 10.03; 0.77 (Rechn. 52.12; 9,26; 0,71). MORAWSKI u. STINGL. Nach WRIGHT u. MENKE (*J. Chem. Soc.* 37, (1880) 35) ist das Verhalten ein ganz anderes: Der nach IV erhaltene Nd. war (wasserfrei gedacht) einmal $K_2O, 3MnO, 9MnO_2$ (gef. 8.45 % K_2O; 78.56 MnO; 12.99 O), ein andermal $2K_2O, 13MnO, 22MnO_2$ (gef. 6.23 % K_2O; 82.36 MnO: 11.41 O), der nach II erhaltene $3K_2O, 2MnO, 18MnO_2$ (gef. 14.85 % K_2O, 70.78 MnO, 14.37 O). — c) Durch Manganosalze. Siehe Dioxydhydrat, Darst. (7), III, 2, 254. — 8. Aus $KMnO_4$ durch Zersetzung mit H_2SO_4 oder HNO_3. Siehe Dioxydhydrat, Darst. (5), III, 2, 254. — 9. Versetzt man die wssr. Lsg. von reinem $KMnO_4$ mit reinem ganz säurefreiem H_2O_2, so nimmt die Lsg. unter Sauerstoffentw eine tief kaffeebraune Färbung an, scheidet aber keinen Nd. ab. Die Flüssigkeit reagiert alkalisch; versetzt man sie mit der zum Neutralisieren eben hinreichenden Menge Mineralsäure, mit KOH-Lsg., mit $AgNO_3$, mit anderen Salzlösungen, mit A. oder Ae., oder engt man sie auf dem Wasserbade oder im Vakuum ein, so entstehen braune, voluminöse Ndd. von verschiedener Zusammensetzung, in den untersuchten Fällen (wasserfrei gedacht) 14.3 bis 16.5 % titrierbaren O enthaltend (Rechn. für $MnO, 3MnO_2 = 14.46$; für $MnO, 7MnO_2 = 16.47$). SWIONTKOWSKI (*Ann.* 141, (1867) 205). Bei schwach saurem H_2O_2 ist die Zusammensetzung der Ndd. je nach der Konzentration und dem Säuregehalte verschieden, SWIONTKOWSKI, gewöhnlich sind sie jedoch, wasserfrei gedacht, MnO, MnO_2 bis $2MnO,MnO_2$. WELTZIEN (*Ann.* 138, (1866) 141). Vgl. $KMnO_4$.

Nach VAN BEMMELEN (*Arch. néerland.* 15, 321; *J. B.* 1881, 148) erklären sich die Widersprüche in der Zusammensetzung der Kaliumverbindungen des MnO_2, welche nach den obigen Untersuchungen existieren sollten, dadurch, daß allen diesen Verbindungen nur eine einzige Formel zukommt, daß dieselben aber durch W. in verschiedenem Grade dissoziiert sind.

γ) Andere Manganite. 1. *Natürlich vorkommende.* — *Psilomelan.* — Derb, nierig, stalaktitisch. Spez. Gew. 3,7 bis 4,7, Härte 5 bis 6. Eisenschwarz bis tief stahlgrau, von braunschwarzem Striche. Wesentlich MnO_2, $2H_2O$, wo mehr oder weniger Wasserstoff durch Metall, besonders Ba und Mn, ersetzt ist. Vgl. die Zusammenstellung der vorhandenen Analysen bei LASPEYRES (*J. prakt. Chem.* [2] 13, (1876) 22, 27 u. 215).

Varvicit. — Annähernd $MnO, 3MnO_2, H_2O$; äußerlich dem Manganit ähnlich. Spez. Gew. 4.3 bis 4.6. Härte 2.5 bis 3. Analysen von R. PHILLIPS, TURNER (*Pogg.* 49, (1840) 147, DUFLOS (*Schw.* 65, 81).

Wad. — Amorph. nierig oder erdig, schwarz oder braunschwarz, vom spez. Gew. 3 bis 4.26, Härte 5.5 bis 6. Enthält MnO, MnO_2 und W. in sehr wechselndem Verhältnisse, daneben BaO, CaO, MgO, PbO, CoO, CuO, Fe_2O_3, Al_2O_3, SiO_2 nach den bei DANA (*Syst.* 6. Ed. 257) zusammengestellten Analysen. S. ferner H. LUDWIG (*N. Br. Arch.* 143, 101).

Crednerit. — (Vgl. Mangan und Kupfer, Bd. IV). Monoklin. Blättrig. Spez. Gew. 5, Härte 4.5. Metallglänzend, eisenschwarz bis stahlgrau. Enthält MnO_2, MnO und CuO in wechselnden Verhältnissen, daneben geringe Mengen von BaO und CaO. Analysen von CREDNER (*Pogg.* 74, (1848) 155); RAMMELSBERG (*das.* 72, (1847) 559. — *Dessen Handb. d. Min. Chem. Leipzig* 1860, 178). Auch bei DANA (*Syst.* 231).

2. *Künstlich hergestellte Erdalkali- und Metallmanganite.* — 1. Durch Zusammenschmelzen von Erdalkalichloriden, Erdalkalihydroxyden und $MnCl_2$ bei Orangerotglut. Es bildet sich anfangs MnO, das sich zu MnO_3 oxydiert und dann durch die Hitze wieder zu MnO_2 reduziert wird. Je nach Höhe der Temp. bilden sich Salze, welche ein oder mehrere Mol. MnO_2 enthalten, indem das bei niederer Temp. polymere MnO_2 sich mit steigender Temp. depolymerisiert, ROUSSEAU (*Compt. rend.* 101, (1885) 167), und zwar erhält man bei 1000

bis 1100° meist Verbindungen des Typus $RO,2MnO_2$, bei 1100 bis 1600° solche des Typus RO,MnO_2, bei noch höherer Temp., sowie umgekehrt bei Dunkelrotglut, dagegen grünes Manganat. Nur das Ca liefert bei 800° auch eine Verbindung $CaO,3MnO_2$. ROUSSEAU (*Compt. rend.* **102**, (1886) 616). Bei den Alkalimanganaten existieren noch viel komplexere Verbindungen, wie $Na_2O,5MnO_2$; $Na_2O,8MnO_2$; $Na_2O,12MnO_2$ u. s. w. (vgl. diese) ROUSSEAU (*Compt. rend.* **103**, (1886) 261; **112**, (1891) 527). — 2. Beim Erhitzen eines Gemenges von $KMnO_4$ mit den betreffenden wasserfreien Metallchloriden in geringem Ueberschuß und Ausziehen mit W. — Dunkelfarbige, ganz oder teilweise kristallinische Pulver von der Zusammensetzung $MO,5MnO_2$, wo M = Ca, Ba, Sr, Zn, Pb ist. RISLER (*Bull. soc. chim.* [2] **30**, 110; *J. B.* **1878**, 274). S. ferner Mn u. Ba, Sr, Ca. — 3. Die Alkalimanganite setzen sich teilweise mit neutralen Ca- oder Ba-Salzen, vollständig und sehr leicht mit Mangano-, Silber- und Mercurisalzen um. Auch die Manganite der alkal. Erden setzen sich leicht mit den letztgenannten Metallsalzen um. GORGEU (*Ann. Chim. Phys.* [3] **66**, (1862) 161). — Das nach β (2) dargestellte Kaliummanganit (nach MORAWSKI u. STINGL $K_2O,8MnO_2,3H_2O$) liefert, anhaltend mit $BaCl_2$ gekocht, einen Nd., der, mit heißem W. gewaschen, bei 100° $BaO,8MnO_2,3H_2O$ ist (gef. im Mittel 47.41% Mn, 16.76 Ba, 0.72 H; Rechn. 48.7; 15.17; 0.66). Eine ganz ähnlich dargestellte Silberverbindung ist $Ag_2O,8MnO_2,3H_2O$ gef. 44.09% Mn, 23.56 Ag, 0.7 H; Rechn. 44.8; 21.99; 0.61). MORAWSKI u. STINGL. Vgl. aber über das ursprüngliche Kaliumsalz WRIGHT u. MENKE bei β (2). — 4. Beim Versetzen eines Manganosalzes mit $Mg(OH)_2$ oder $Ca(OH)_2$ und Einleiten von Luft bildet sich Magnesium- oder Calciummanganit. Ueber *Regeneration des Braunsteins* vgl. unten. — 5. Beim Eingießen von $Mn(NO_3)_2$ in viel überschüssigen Chlorkalk, so daß die Flüssigkeit alkalisch bleibt. Braunschwarzer Nd., der, wasserfrei gedacht, CaO,MnO_2 enthält (gef. 11.8% CaO; Rechn. 11.41). GORGEU (*Ann. Chim. Phys.* [3] **66**, (1862) 158). Waschen mit W. zersetzt. GORGEU (*Compt. rend.* **84**, (1877) 177). PATTINSON (*J. Chem. Soc.* **35**, (1879) 366) erhielt (aus $MnCl_2$) so zwar Mn vollständig gefällt, jedoch nur 97.5 bis 98.5% als Dioxyd, bei Gegenwart von $FeCl_3$, Erhitzen auf 50 bis 60° und Zusatz von $CaCO_3$ wird dagegen Mn vollständig als Dioxyd abgeschieden, wahrscheinlich durch B. eines Ferrimanganits. — Zusatz eines Zinksalzes bei der Ausfällung des Mangans aus essigsaurer Lsg. durch Br verhütet das Mitfallen von MnO, indem sich Zinkmanganit bildet. KESSLER (*Z. anal. Chem.* **18**, (1879) 4). Ebenso wirkt der Zusatz eines Ferrisalzes und von $CaCO_3$, genügend um die gebildete Säure zu neutralisieren. PATTINSON. — 6. Sind einem Manganosalz andere Metallsalze, z. B. von Ca, Mg, Ba, Zn und Cu in hinreichender Menge beigemischt, so fällt $KMnO_4$, in der Wärme zugesetzt, sowohl das Mangan des $KMnO_4$ als das des Manganosalzes vollständig, als Dioxyd mit dem anderen Metalloxyd und einer kleinen Menge Kalium verbunden. VOLHARD (*Ann.* **198**, (1879) 321). Ebenso wenn man das $KMnO_4$ mit $ZnSO_4$ versetzt und dann das Manganosalz in der Kälte hinzufügt. WRIGHT u. MENKE (*J. Chem. Soc.* **37**, (1880) 39). Die so gebildeten Manganite sind voluminöse Flocken von brauner Farbe, je nach dem begleitenden Metalloxyd heller oder dunkler, mehr ins Rote oder mehr ins Schwarze übergehend. Das Kupfersalz ist dunkel braunschwarz, das Zinksalz, aus Sulfaten gefällt, rotbraun, aus Chloriden fast fuchsrot. VOLHARD. — 7. Beim Erhitzen von $MnCl_2$ mit $MgCl_2$ unter Luftzutritt bildet sich Magnesiummanganit: $2MgCl_2 + MnCl_2 + 4O = 2MgO,MnO_2 + 6Cl$. WELDON. Vgl. LEMOINE (*Ann min.* [7] **3**, 5; *J. B.* **1873**, 1011).

Calciummanganite von der Regeneration des Braunsteins. — Das bei der Chlorfabrikation geb. $MnCl_2$ reinigt WELDON (*Laboratory* **1**, 445; *J. B.* **1867**, 911; *Chem. News* **20**, 109; *J. B.* **1869**, 1031; *Ber.* **3**, (1870) 873; *Chem. News* Beilage zur letzten Nr. von 1871; *Dingl.* **201**, 354; — *M*

scientif. [3] **4**, 891; *J. B.* **1874**, 1098; *Ber.* **8**, (1875) 168) von Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd und Schwefelsäure, versetzt dann mit einem gewissen Ueberschuß von $Ca(OH)_2$ und bläst Luft von 55° durch das Gemisch. Es bildet sich hierbei Calciummanganit, CaO,MnO_2 ($MnCl_2 + 2Ca(OH)_2 + O = CaO,MnO_2 + CaCl_2 + 2H_2O$), gleichzeitig aber entstehen kristallinische Verbindungen, welche die M. verdicken. Daher wird auf 1 Mol. $MnCl_2$ nur 1.6 Mol. $Ca(OH)_2$ angewandt und nach beendigter Oxydation noch 0.24 Mol. $MnCl_2$ zugesetzt und aufs neue oxydiert: $124MnCl_2 + 160CaO + 98O = 124CaCl_2 + 36(CaO,2MnO_2) + 26(MnO,MnO_2)$. — Der Nd. enthält dann etwa $(Ca^{6}/_{5}Mn^{4}/_{5})O_2,3MnO_2$ und 79% des Mn werden als Dioxyd wieder erhalten. S. besonders LAMY (*Bull. soc. d'encour.* **1877**, 428); Ferner E. KOPP (*Monit. scientif.* **1870**, 115; *J. B.* **1870**, 1110); WAGNER u. SCHENK (*Techn. J. B.* **1869**, 182). ODLING (*Chem. News* **23**, 210); LEMOINE (*Ann. min.* [7] **3**, 5; *J. B.* **1873**, 1011); LUNGE (*Dingl.* **201**, 354; **215**, 157; **236**, 231 u. 236). MYLIUS (*A. W. Hofmann's Ber. über d. Entw. d chem. Ind., Braunschweig* **1875**, 1, 113). — Nach POST (*Verh. z. Beförd. d. Gewerbefl.* **58**, 468; **60**, 297; *Ber.* **14**, (1881) 2061) ist im Weldonschlamm weniger als 0.5 CaO auf 1 MnO_2 vorhanden, und findet überhaupt keine Vereinigung dieser Bestandteile nach einfachen stöchiometrischen Verhältnissen statt, wenn auch MnO_2 die Rolle einer Säure spielt. Daß man früher einen größeren Gehalt an „Basis" beobachtet hatte, liegt daran, daß bei der üblichen Analysenmethode auch Fe_2O_3, Al_2O_3 und Karbonate als „Basis" mitbestimmt wurden. Seine Versuche zeigen, daß selbst bei Ueberschuß an Alkali der Gehalt des Schlammes an Kalk durchaus schwankend ist. Es genügt übrigens den Schlamm zur Oxydation in feiner Verteilung der Luft auszusetzen, ein Einpressen von Luft ist unnötig. — Die Geschwindigkeit der Oxydation ist in den ersten Stunden des Lufteinpressens um so geringer, je mehr überschüssiges $CaCl_2$ vorhanden ist, später ist das Verhältnis jedoch umgekehrt, wenigstens bis zu einer Menge von 3 Mol. $CaCl_2$ auf 1 At. Mn, welches Verhältnis überhaupt die beste Ausbeute gewährt. Die braune Lsg., welche entsteht, wenn außer Manganoxydul und $CaCl_2$ noch $Ca(OH)_2$ zugegeben wird, enthält wahrscheinlich $Mn_2O_2Cl_2$; in dieser Lsg. ist die Oxydation eine beschleunigte, LUNGE u. ZAHORSKI (*Z. angew. Chem.* **1892**, 631; *J. B.* **1892**, 2706; *C.-B.* **1892**, II. 1001); daselbst ausführlicheres über die Rolle des $CaCl_2$ beim Weldonprozeß. — Hierüber auch WIERNIK (*Z. angew. Chem.* **1894**, 257; *J. B.* **1894**, 386), welcher gleichfalls die günstigsten Oxydationsbedingungen bei 2 bis 2½ Mol. $CaCl_2$ konstatierte, während man bei Gegenwart des der Oxydation sehr förderlichen CaO 2½ bis 3 Mol. $CaCl_2$ zuzusetzen hat, indem bei Mangel an $CaCl_2$ leicht die sogenannten „steifen Chargen" auftreten; die verkittende Substanz derselben entspricht vielleicht der Formel $2CaO,2MnO,MnO_2$,; sie treten nur auf, solange die Oxydationsstufe zwischen 30 und 60% liegt. — JEZLER (*Dingl.* **215**, (1875) 446; **239**, (1881) 74) versetzt 2 Mol. reines $MnCl_2$ mit 3 Mol. $Ca(OH)_2$ als Kalkmilch, leitet Luft ein, bis der anfangs voluminöse Nd. dicht wird, filtriert die $CaCl_2$-Lsg. ab, läßt trocknen, bis sich der Nd. leicht vom Papier ablöst, erwärmt an der Luft auf 30° bis 40°, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, bis die M. schwarz geworden, und wäscht jetzt das $CaCl_2$ aus. Dies Regenerationsprodukt, sowie das von WELDON, enthält wechselnde Mengen MnO_2, jedoch immer mehr als 2 Mol. auf 1 Mol. Basis, sei diese nun MnO oder CaO. Vgl. auch KUHLMANN (*Ber.* 8, 167; *J. B.* **1875**, 1050). — Ein für den Weldonprozeß geeignetes Magnesiummanganit erhält man, wenn man die von der Cl-Bereitung abfallenden Manganlaugen mit MgO neutralisiert (auf 1 Aeq. $MnCl_2$ 0.8 Aeq. MgO), darauf eindampft, bis Dämpfe von HCl entweichen und schließlich auf Drehherden oder in Muffelöfen entwässert. Die getrocknete M. zerfällt dann bei weiterem Erhitzen mit Dampf und Luft nach: $MnCl_2,MgCl_2 + 2H_2O + O = MnO_2,MgO + 4HCl$, wobei die HCl am Boden der Erhitzungsgefäße abgezogen wird. BÜCKSE (*Engl. Pat. v. 27. August 1894; Ref. Ber.* **29** d, (1896) 1018). — Weiteres über Regenierung der Manganlaugen bei der Chlorfabrikation s. Bd. I, 2 bei Chlor.

E. MnO_3. *Mangantrioxyd.* — Erhitzt man konz. H_2SO_4, welche Mn_2O_7 gelöst enthält und mit einem Ueberschuß von $KMnO_4$ in noch unzersetztem Zustande versetzt ist auf 50°, so entwickeln sich violette Dämpfe. Man kann dieselben auch erzeugen, wenn man die grüne Lsg. von Mn_2O_7 in konz. H_2SO_4 unter sehr langsamem Zusatz von W. auf 30 bis 40° erwärmt. Am besten darstellbar, wenn man 20 ccm der grünen Lsg., dargestellt durch Lösen von 5 bis 8 g $KMnO_4$ in 100 ccm konz. H_2SO_4 in einen kleinen Kolben tropfen läßt, in welchem sich 10 g calciniertes Na_2CO_3 befinden. Die entweichenden Dämpfe sind in einem in Kältemischung befindlichen U-Rohr zu kondensieren. FRANKE (*J. prakt. Chem.* (2) **36**, (1887) 35). Nach

Thorpe und Hambly (*J. Chem. Soc.* **53**, (1887) 175) füllt man das U-Rohr vorteilhaft mit Glasscherben, da die sehr feinen Dämpfe der Sbst. dasselbe sonst unverdichtet passieren. Der Kolben mit Na_2CO_3 ist auszuwechseln, sobald die Entwicklung der Dämpfe bei weiterem Zutropfen nicht mehr stattfindet; auch ist dafür zu sorgen, daß sich kein Mn_2O_7 ausscheidet, da dieses sonst anderweitig zerfällt. Die Temp. darf nicht zu hoch gesteigert werden. — In dünner Schicht rote, in dicker dunkelrote, fast schwarze M. von feuchtem Aussehen, eigentümlichem zum Husten reizenden Geruch, Franke. Der Dampf besteht nicht aus einem Gase, sondern aus rauchartigen festen Teilchen. Thorpe u. Hambly. Sehr hygroskopisch, von außerordentlicher Färbekraft. Verdampft wieder bei etwa 50°; zersetzt sich beim Erhitzen in kristallinisches MnO_2 und O. Löst sich in W. schwer mit hellroter Farbe, in Alkali mit der grünen Farbe der Manganate. Beim Einleiten der Dämpfe in absol. Ae. tritt Zerlegung in MnO_2 und O ein; ist HCl zugegen, so bildet sich zuerst eine grüne Lsg. von $MnCl_3$. Beim Einleiten in HCl entwickelt sich Cl und man erhält eine braune Lsg.; in konz. H_2SO_4 entsteht zuerst Gelbfärbung, dann bildet sich unter Abscheidung von MnO_2 eine grüne Lsg. Franke.

	Franke				Thorpe u. Hambly	
MnO_2	84.47	85.93	85.48	Mn	53.31	53.03
O	15.53	14.07	14.52	3O	46.69	46.97
MnO_3	100.00	100.00	100.00	MnO_3	100.00	100.00

F. H_2MnO_4. *Mangansäure.* — a) *Wässrige Lösung.* — Die hellrote Lsg. von MnO_3 in W. zersetzt sich sehr schnell in MnO_2, O, und eine tief dunkelrote Lsg., welche eine Dimangansäure, $H_2Mn_2O_7$ enthalten soll. Franke (*J. prakt. Chem.* [2] **36**, (1887) 37).

b) *Mangansaure Salze.* — Mangansaure Salze entstehen beim Glühen von Mangan oder einem seiner Oxyde mit einem fixen Alkali bei Zutritt von Luft oder Gegenwart von Alkalichlorat oder -nitrat. Mangandioxyd bildet mit KOH auch bei Luftabschluß K_2MnO_4, indem ein Teil des Dioxyds in Mn_2O_3 übergeht. Vgl. bei K_2MnO_4. Man kennt Manganate des K, Na, Ba, Sr und Ca, welche in obiger Weise erhalten werden können, und einige unl. Salze, durch Doppelzersetzung aus K_2MnO_4 entstehend. Sie sind dunkelblaugrün. Die Manganate sind isomorph mit den Sulfaten, Selenaten, und Chromaten, und zwar bilden die K-, Rb-, Cs-, Tl-Salze eine Hauptgruppe, welche rhombische, schwach doppelbrechende, pseudohexagonale Säulen bildet; eine andere Hauptgruppe bilden die Li-, Na- und Ag-Salze. Retgers (*Z. physik. Chem.* 8, 6; *J. B.* **1891**, 11). — Sie verpuffen auf glühender Kohle. — K_2MnO_4 und Na_2MnO_4 sind in alkalihaltigem W. lösl. Die Lsgg. sind nur bei Ueberschuß von Alkali haltbar, im anderen Falle röten sie sich um so schneller, je mehr W. vorhanden ist, unter Bildung von $KMnO_4$, Kaliummanganit (III, 2, 258) und KOH: $15K_2MnO_4 + 9H_2O = 10KMnO_4 + K_2O,5MnO_2 + 18KOH$. Dieselbe Zersetzung erleidet die Lsg. noch schneller bei Zusatz von Säuren, selbst beim Einleiten von CO_2. HCl führt die rote Farbe in braun über, durch Bildung von $MnCl_3$, gleichzeitig entweicht Chlor. Auch Lsgg. von NH_4-Salzen bei Gegenwart von viel NH_3 veranlassen die Zersetzung; ein Kristall von $(NH_4)_2SO_4$ umgibt sich in der Lsg. mit einer roten Zone. Salze anderer Alkalimetalle haben diese Wirkung nicht. Retgers (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **10**, 1; *J. B.* **1891**, 546). Speziell für NH_4Cl: Santi (*Boll. Chim. Farm.* **43**, 673; *C.-B.* **1904**, II. 1625). – SO_2 und H_2S entfärben durch Reduktion, letzteres scheidet dabei ein Gemenge von MnS und S ab. — Cl in Alkalimanganat eingeleitet, verwandelt es vollständig in Alkalipermanganat: $K_2MnO_4 + Cl = KCl + KMnO_4$. Städeler (*J. prakt. Chem.* **103**, 107; *J. B.* **1868**, 228). Siehe ferner K_2MnO_4.

G. *Permangansäure, Uebermangansäure.* a) Mn_2O_7. *Permangansäure-anhydrid.* — CHEVILLOT u. EDWARDS (*Ann. Chim. Phys.* **8**, 337) erhielten bei Zusatz von wenig W. zu der Lsg. des $KMnO_4$ in konz. H_2SO_4 einen violetten, sich bald verdichtenden und zers. Dampf, ebenso UNVERDORBEN (*N. Tr.* **9**, 1, 36; *Pogg.* **7**, (1826) 322) bei gelindem Erwärmen des Salzes mit wenig konz. H_2SO_4. Der rote Dampf greift die Lunge stark an und zerfällt bei Abwesenheit von W. leicht in Dioxyd und Sauerstoff; W. löst ihn mit roter Farbe. UNVERDORBEN. Bei 130° destilliert geht er schwefelsäurehaltig über und verdichtet sich zu karmoisinroten Nadeln, welche durch W. in Mn_2O_3 und H_2SO_4 zersetzt werden. HÜNEFELD (*Schw.* **60**, 133). Auch völlig chlorfreies $KMnO_4$ liefert roten Dampf. GMELIN. Vgl. auch PERSONNE u. L'HERMITE (*J. Pharm.* [3] **19**, 115, 161; *J. B.* **1851**, 352). BÖTTGER (*J. prakt. Chem.* **90**, 156; *J. B.* **1863**, 230). SPIESS (*J. prakt. Chem.* [2] **1**, 421; *J. B.* **1870**, 332). KOLBE (*das.* **1**, 423). — 1. Man trägt in stark abgekühlte H_2SO_4, D. 1.845, in Anteilen reines, besonders chlorfreies $KMnO_4$ ein, welches sich leicht und ohne Gasentw. zu einer intensiv olivengrünen Flüssigkeit löst, worauf sich Mn_2O_7 in untersinkenden Oeltropfen abscheidet. Bis zu 20 g $KMnO_4$ lassen sich ohne Gefahr zu einer Operation verwenden. ASCHOFF (*Uebermangans. u. Ueberchroms., Berlin* **1861**, 21; *J. B.* **1860**, 168). Uebergießt man dagegen größere Mengen $KMnO_4$ mit ganz konz. H_2SO_4, so zersetzt sich die Permangansäure im Augenblick des Freiwerdens, wobei aus der M. rote Flammen hervorbrechen, O und O_3 entwickelt wird und dunkelbraune Flocken von Mn_2O_3 in der Luft umherfliegen. WÖHLER (*Ann.* **86**, 373; *J. B.* **1853**, 358). Nach TERREIL (*Bull. soc. chim.* **1862**, 40; *J. B.* **1862**, 157) scheidet die Lsg. des $KMnO_4$ in H_2SO_4 erst an feuchter Luft oder besser auf Zusatz einiger Tropfen W. grünlich schwarze, ölige Tropfen, und zwar an der Oberfläche, aus; dieselben erstarren manchmal und sinken zu Boden. LOVÉN (*Mitt. aus Chalmers Inst., Gothenburg*; *Ber.* **25**, (1892) Ref. 620), verwendet auf 25 bis 50 ccm konz. H_2SO_4 25 bis 50 g $KMnO_4$, wobei sich, nach einigem Stehen im Exsikkator, das flüssige Anhydrid leicht von der teigigen M. abscheiden läßt. — 2. Man löst $KMnO_4$ in konz., mit $^1/_2$ Mol. W. verd. H_2SO_4, indem man Temperaturerhöhung möglichst vermeidet, und destilliert die gelblichgrüne Flüssigkeit bei 60 bis 70°, wobei sich der violette Dampf in der abgekühlten Vorlage zu einer dicken Flüssigkeit verdichtet. Sammelt sich zuviel des Destillats, so zersetzt es sich freiwillig unter schwacher Detonation und Abscheidung von Mn_2O_3. TERREIL. Bei Anwendung von geschmolzenem $Ca(MnO_4)_2$ wirkt die H_2SO_4 viel langsamer, und die abgeschiedene Permangansäure läßt sich bei 60 bis 70° destillieren. DELAURIER (*Chem. News* **20**, 240; *J. B.* **1869**, 1053).

Dunkelrotbraune, ASCHOFF, grünlichschwarze, metallisch glänzende, dicke Flüssigkeit, TERREIL. Oelige Tropfen von gelbgrünem Metallglanz. Spez. Gew. 2.4. LOVÉN; noch nicht bei —20° fest werdend. Im Vakuum läßt sie sich auf 65° erwärmen, ohne daß Dampf sichtbar wird; über 65° erfolgt heftige Detonation mit Feuererscheinung unter Zerschmetterung des Gefäßes, dessen Wände sich mit braunem Mn_2O_3 überziehen. ASCHOFF. — Riecht nach Ozon und detoniert bei 30 bis 40° unter Freiwerden von O und Bildung von MnO_2. P. THENARD (*Compt. rend.* **42**, 382; *J. B.* **1856**, 385). — Detoniert bei schnellem Erhitzen; langsam nicht über 60 bis 70° erwärmt, kann es teilweise als violetter Dampf verflüchtigt werden, der unangenehm metallisch riecht. TERREIL. — Gerät bei vorsichtigem Erhitzen ins Sieden, wobei es sich unter Detonation und Abscheidung von MnO_2 zersetzt. LOVÉN. An trockener Luft mehrere Tage lang beständig, an feuchter violette Dämpfe ausstoßend. LOVÉN. — Außerordentlich unbeständig, entwickelt an der Luft fortwährend Bläschen von ozonisiertem O, welcher wegen Gehalt an Permangansäure violette Nebel bildet. ASCHOFF. — Ag_2O, HgO und besonders MnO_2 zersetzen schon in der Kälte. THENARD. ASCHOFF. — Zieht sehr rasch Feuchtigkeit aus der Luft an und zersetzt sich auch in der so entstehenden Lsg. rasch. Löst sich in W. unter erheblicher Wärmeentwicklung mit violetter (siehe b), in konz. H_2SO_4 unzersetzt mit olivengrüner, ASCHOFF, in mit 3 Mol. W. verd. H_2SO_4

Inglis, (vgl. auch bei MnO_2). — Die Lsg. läßt am Lichte oder beim Erhitzen höhere Manganoxyde fallen und wird bei 45° teilweise, bei 100° vollständig zersetzt, um so schneller, je verdünnter sie ist, während eine konz. Lsg. mehrere Stunden ohne merkliche Zersetzung gekocht werden kann. Fromherz. Andererseits sind Lsgg. mit $^1/_2$ bis 1% $HMnO_4$ sehr beständig und können ohne Verlust an O gekocht werden. — Sie können sowohl durch Kochen, als auch durch Ausfrieren konzentriert werden. Lovén (*Mitt. aus Chalmer's Inst., Gothenburg*; *Ber.* **25**, (1892) Ref. 621). — Die Zers. der $HMnO_4$ bei Gegenwart von H_2SO_4 wächst mit der Konz. der H_2SO_4 und mit der Zeitdauer der Einwirkung. Bei Gegenwart von 10% H_2SO_4 ist die Zersetzung nach acht Stunden noch nicht bemerkbar, nach fünf Tagen beträgt sie 4%. Bei Gegenwart von 50% H_2SO_4 werden 2% sofort zersetzt, 15% nach acht Stunden, mehr als die Hälfte nach fünf Tagen. $1^1/_2$-stündiges Erhitzen auf 80° hat dieselbe Wirkung wie fünftägiges Stehenlassen bei Zimmertemp. Gooch u. Danner (*Americ. J. sci. (Sill.)* [3] **44**, 301; *J. B.* **1892**, 751). — Destilliert man W. mit 22% $KMnO_4$ und H_2SO_4, so entsteht Ozon. Frye (*Chem. News* **73**, (1896) 122). — Die wss. Lsg. zersetzt sich langsam bei etwa 20°, rasch zwischen 30 bis 40° in O und niederfallendes Dioxydhydrat, beim Kochen vollständig. Mitscherlich. Einmaliges Abdampfen zur Trocknis im Wasserbade genügt, sie vollständig unter O-Entwicklung und Abscheidung von Mangandioxydhydrat zu zersetzen. Aschoff. Forchhammer bemerkte bei Einwirkung des Sonnenlichts oder beim Abdampfen einen „elektrischen" Geruch [von Ozon?]. — Fein verteiltes Platin zersetzt sehr rasch zu Dioxydhydrat, W. und Sauerstoff. Schönbein (*J. prakt. Chem.* **41**, (1847) 225).

Viele Körper entziehen der Lsg. der $HMnO_4$ (oder der mit überschüss. H_2SO_4 versetzten Lsg. des $KMnO_4$) Sauerstoff und fällen Manganomanganioxyd-, Manganioxyd- oder Mangandioxydhydrat aus, andere reduzieren sie vollständig zu Manganosalz. — H, durch die Lsg. geleitet, zersetzt schnell unter Bildung von W., Fromherz, und Manganihydroxyd, Jones (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 96). — H_2O_2 und $HMnO_4$ reduzieren sich gegenseitig vollständig bei gewöhnlicher Temp. und bei Gegenwart einer hinreichenden Menge Säure: $2HMnO_4 + 5H_2O_2 = 2MnO + 6H_2O + 10O$. Aschoff, Brodie (*Proc. Roy. Soc.* **11**, 442; *J. B.* **1861**, 105); bei niedriger Temp. tritt Entfärbung ohne O-Entwicklung ein, P. Thenard (*Compt. rend.* **75**, 177; *J. B.* **1872**, 166), so bei —12°, wahrscheinlich unter Bildung von H_2O_3 ($2HMnO_4 + 5H_2O_2 = 2MnO + H_2O + 5H_2O_3$), welches dann bei höherer Temp. zerfällt. Berthelot (*Compt. rend.* **90**, (1880) 656). H_2O_2 reduziert $HMnO_4$ nicht nur bei Gegenwart freier Säure zu einer klaren Lsg. von Manganosalz, sondern auch bei Gegenwart aller Substanzen, welche MnO aufzulösen vermögen, z. B. bei Gegenwart von NH_4Cl. Bei Abwesenheit freier Säure verläuft die Reaktion in stark verdünnter Lsg. bei langsamem Zusatz von H_2O_2 nach: $Mn_2O_7 + 3H_2O_2 = 2MnO_2 + 2H_2O + 3O_2$, bei weiterem Zusatz von H_2O_2 entsteht jedoch niedereres Oxyd. (Vgl. Permanganate.) Gorgeu (*Compt. rend.* **110**, (1890) 958; *Bull. soc. chim.* [3] **3**, 771). — Frisch geglühte Kohle zersetzt schnell ohne Gasentwicklung. — $HMnO_4$ oxydiert P allmählich und Phosphorwasserstoff sogleich zu H_3PO_4, Fromherz; H_3PO_2 nicht vollständig zu H_3PO_4, sondern zu P_3O_7. Péan de St. Gilles (*Ann. Chim. Phys.* [3] **55**, 374; *J. B.* **1858**, 581); $H_4P_2O_6$ beim Erwärmen zu H_3PO_4, Salzer (*Ann.* **187**, 322; *J. B.* **1877**, 230); — S in einigen Tagen zu H_2SO_4, Fromherz; $H_2S_2O_3$ zu H_2SO_4 und $H_2S_2O_6$; H_2SO_3 ebenfalls (zu H_2SO_4, Fromherz); $H_2S_2O_6$ selbst beim Kochen nicht, Péan de St. Gilles. Vgl. Rose-Finkener (*Handb. d. anal. Chem. Leipzig* **1867**, 1, 240). Wenig H_2S färbt die Lsg. von $HMnO_4$ braun und scheidet bald braune Hydroxyde ab; Ueberschuß von H_2S wird zu Schwefelmilch, W. und H_2SO_4 oxydiert, Fromherz. $HMnO_4$ oxydiert dieselben Metallsulfide wie H_2O_2 zu Sulfaten, Schönbein (*J. prakt. Chem.* **41**,

(1847) 225); CS_2 zu H_2SO_4 und wahrscheinlich auch CO_2; — J bei mäßiger Wärme zu HJO_3; wenig HJ zu freiem J unter Bildung von braunen Manganhydroxyden, viel zu J, welches im gebildeten MnJ_2 gelöst bleibt, FROMHERZ. KJ wird zu KJO_3 unter Abscheidung von braunen Manganhydroxyden und freiem J; bei mehr $HMnO_4$ wird alles J zu HJO_3 oxydiert, SCHÖNBEIN. Aus salzsaurer KJ-Lsg. wird eine dem disp. O der $HMnO_4$ entsprechende Menge Jod frei: $HMnO_4 + 5KJ + 7HCl = MnCl_2 + 5KCl + 4H_2O + 5J$. ESPENSCHIED (*Ann.* **114**, 255; *J. B.* **1860**, 653). KBr wird in neutraler Lsg. nicht zersetzt, in schwefelsaurer Lsg. wird es in der Kälte langsam, beim Erhitzen schnell und vollständig unter Freiwerden von Br zersetzt. HEMPEL (*Ann.* **107**, 100; *J. B.* **1858**, 100). Vgl. LINDNER (*Zeitschr. Chem.* **1869**, 442; *J. B.* **1869**, 217). HCl zersetzt unter Bildung von $MnCl_2$ und Freiwerden von Cl: $HMnO_4 + 7HCl = MnCl_2 + 4H_2O + 5Cl$, jedoch ist die verbrauchte Menge $KMnO_4$ größer, als dieser Gleichung entspricht, wenn man das sich entwickelnde Chlor nicht durch einen Luftstrom entfernt, oder wenn andere katalytisch wirksame Metallchloride zugegen sind. BROWN (*Z. anorg. Chem.* **47**, (1905) 314; *C.-B.* **1906**, I. 219). — Chlorschwefel zersetzt schnell unter Fällung von S und Bildung von $MnSO_4$. FROMHERZ. — HNO_2 entfärbt augenblicklich und bildet $Mn(NO_3)_2$. FROMHERZ, PÉAN DE ST. GILLES. NO und wäßrige Untersalpetersäure entfärben ebenfalls. SCHÖNBEIN. Ueberschüssiges NH_3 wird in der Kälte langsam, beim Schütteln mit Platinmoor oder beim Sieden schnell zu NH_4NO_2 oxydiert [welches sich beim Erwärmen doch wohl weiter zersetzt, JÖRGENSEN] und scheidet Dioxydhydrat ab. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* **75**, 99, 101; *J. B.* 1858, 56).

Vanadylsalze werden zu Vanadaten, GERLAND (*Ber.* **10**, (1877) 1015, 1016); Molybdänsesquioxydsalze zu Molybdaten, MACAGNO (*Gazz. chim. ital.* **4**, (1874) 567); SCHIFF (*Ber.* 8, (1875) 258); — As_2O_3 zu As_2O_5, FROMHERZ, PÉAN DE ST. GILLES; AsH_3 zu As_2O_3 und As_2O_5 oxydiert, PARSONS (*Chem. News* **35**, 235; *J. B.* 1877, 233). Zn und Fe zersetzen $HMnO_4$ in einigen Tagen; Sb, Bi, Pb, Cu, Hg und Ag in vier Wochen, sich in Oxyd verwandelnd (fein zerteiltes Silber oxydiert sich darin schnell, SCHÖNBEIN); Cr_2O_3, Sb_2O_3, SnO, MnO, PbO, Pb_3O_4, FeO, Cu_2O und HgO (meist als Hydroxyde angewandt) oxydieren sich höher. FROMHERZ. Viele oxydierbare Metallsalze entfärben die mit Säure versetzte $HMnO_4$ durch Reduktion zu Manganosalz, so wirken FeO-Salze, MARGUERITTE (*Ann. Chim. Phys.* 18, (1821) 224), $HgNO_3$, $SnCl_2$, CuCl, $SbCl_3$ und Uranosalze. H. ROSE (*Handb. d. anal. Chem. Leipzig* **1867**, 1, 241). Ist zugleich HCl zugegen, so werden wechselnde Mengen derselben durch die $HMnO_4$ zu Cl oxydiert, daher HCl beim Titrieren von Ferrosalzen mit Hilfe von $HMnO_4$ störend wirkt. LÖWENTHAL u. LENSSEN (*Z. anal. Chem.* **1**, (1862) 329), FRESENIUS (*das.* **1**, (1862) 361), außer bei Ggw. von Manganosalzen. ZIMMERMANN (*Ber.* **14**, (1881) 779), ferner bei Ggw. von HFl oder KFl, K_2SO_4 oder Na_2SO_4 (ROSE-FINKENER II, 927). — Der Grund für die Differenz der Resultate ist in einer katalytischen Wirkung des Eisens zu suchen. OSTWALD (*Grundl. d. anal. Chem.* 2. Aufl. (1897) 140). Der Mehrverbrauch von $KMnO_4$ läßt sich auf vorübergehende Bildung und rasche Oxydation einer Ferrochlorwasserstoffsäure zurückführen. WAGNER (*Z. physik. Chem.* **28**, (1899) 33). Auch Cr- und Cd-Salze wirken ähnlich katalysierend wie Ferrosalze, desgl. $PtCl_4$ und $AuCl_3$. Damit stimmt überein, daß H_2PtCl_6 in der Tat nachweislich leichter oxydabel ist, als HCl, und daß Gefrierpunktsbestimmungen die Existenz einer Cadmiumchlorwasserstoffsäure erwiesen. Auch Zusatz von $BaCl_2$ bewirkt einen Mehrverbrauch von bis zu 45% $KMnO_4$. WAGNER. — PbO_2 entwickelt aus mit HNO_3 angesäuerter $KMnO_4$-Lsg. Sauerstoff nach: $2HMnO_4 + 3PbO_2 = H_2O + 2MnO_2 + 3PbO + 3O_2$. MORSE (*Ber.* **30**, (1897) 48). — $HMnO_4$ oxydiert Oxalsäure, FROMHERZ, bei 35 bis 40° und bei Gegenwart von H_2SO_4 vollständig zu CO_2 und Wasser: $2HMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 10CO_2 + 8H_2O$, HEMPEL (*Mém. s. l'empl. de l'ac. oxal. dans les dosages, Lausanne* **1853**; *J. B.* **1853**, 627). Ueber den Einfluß der Zeit auf diese Zersetzung bei wechselnden Mengen H_2SO_4, $MnSO_4$, Oxalsäure, $KMnO_4$ s. VERNON HARCOURT

(*J. Chem. Soc.* [2] **5**, 460; *J. B.* **1867**, 24). Ueber die Kinetik der Permangansäure-Oxalsäure-Reaktion, SKRABAL (*Z. anorg. Chem.* **42**, 1; *C.-B.* **1904**, II. 1601). — Nicht zersetzend auf $HMnO_4$ wirken: Sn, Cl, CO_2, H_3BO_3, H_3PO_4, H_2SO_4, HNO_3, H_2CrO_3, As_2O_5, FROMHERZ, $HBrO_3$, RAMMELSBERG. — Ueber Zersetzung der $HMnO_4$ in neutraler oder alkalischer Lsg. s. $KMnO_4$. — Ueber Einw. auf organische Körper s. bei $KMnO_4$.

c) *Permangansaure Salze. Bildung.* — 1. Bei der Zersetzung der Manganate (s. oben). — Bei längerem Erhitzen an der Luft geht das braune Calciummanganat in schwarzes, leicht schmelzbares Calciumpermanganat über. DELAURIER (*Chem. News* **20**, 240; *J. B.* **1869**, 1053). — 2. Beim Behandeln der Manganoxyde mit Cl (oder Br) und einem wäßrigen fixen Alkali. Vgl. II, 1, 100. Die natürlichen Manganoxyde werden so bei 40 bis 50° langsam, die künstlichen rascher in Alkalipermanganat verwandelt. RIVOT, BEUDANT u. DAGUIN (*Ann. min.* [5] **4**, 221; *J. B.* **1853**, 631). Vgl. auch REINIGE (*Arch. Pharm.* [2] **101**, 145; *J. B.* **1860**, 166). Nach BÖTTGER (*Jahresber. phys. Ver. Frankfurt a. M.* **1857** u. **1858**, 47; *J. B.* **1859**, 202) bildet sich bei Behandlung von Manganoacetat mit Chlorkalklösung viel $Ca(MnO_4)_2$. — 3. Schmelzendes $KClO_3$ färbt sich schon mit Spuren eines manganhaltigen Körpers rosa oder pfirsichblütfarben, infolge der Bildung von $KMnO_4$. BÖTTGER (*N. Repert.* **6**, 247; *C.-B.* 1857, 636). — *Darstellung.* — Die Salze der Alkalien entstehen aus den Alkalimanganaten durch Zersetzung mit W., CO_2 oder Cl. Die übrigen Salze erhält man meistens durch Zersetzung des Silbersalzes (vgl. Art. Ag) mit Metallchloriden, MITSCHERLICH, oder des Baryumsalzes mit Sulfaten. Die Lsgg. sämtlicher Salze mit Ausnahme der Alkalisalze zersetzen sich beim Kochen, einige schon beim Abdampfen auf dem Wasserbade, daher die einigermaßen konz. Lsgg. über konz. H_2SO_4 zur Kristallisation zu bringen sind. Besonders unbeständig sind das Aluminium-, Ferri-, Kobalto- und Merkurisalz welche nicht in trockenem Zustande erhalten werden können, und das Pb-Salz, welches schon in Lsg. in PbO_2 und MnO_2 zerfällt. — Nur das NH_4-, K-, Li-, Ba- und Ag-Salz kristallisieren gut, die übrigen Salze bilden zerfließliche, äußerst leichtlösliche Kristalle. Nur das NH_4-, K-, und Ag-Salz sind wasserfrei, die übrigen Salze enthalten Kristallwasser, so das sehr zerfließliche $Zn(MnO_4)_2,6H_2O$, das ziemlich luftbeständige $Cd(MnO_4)_2,7H_2O$ das nicht sehr zerfließliche $Ni(MnO_4)_2,6H_2O$ und das sehr zerfließliche $Cu(MnO_4)_2, 8H_2O$. ASCHOFF. — Die Permanganate sind in trockenem Zustande dunkelrot oder braunschwarz, oft metallisch glänzend. Sie verpuffen mit brennbaren Körpern gleich den Nitraten und Chloraten, zum Teil schon beim Reiben. H_2SO_4 oder H_3PO_4 zersetzen sie unter Bildung von Mn_2O_7, welches jedoch bald zerfällt (s. S. 263). HCl liefert zuerst unter Cl-Entwicklung eine braune Lsg. von $MnCl_3$, welche sich langsam in der Kälte, schnell beim Erhitzen unter Chlorentwicklung und Bildung von $MnCl_2$ entfärbt. — Die wssr. Lsgg. der Salze haben, wie die der Säure selbst, eine intensiv rote, auch bei großer Verdünnung noch bemerkbare Farbe, welche sich auch nach Zusatz von Säuren, falls diese nicht reduzieren, sehr lange hält. Reduzierende Säuren entfärben entweder plötzlich, wie HNO_2 und H_2SO_3, oder langsam wie H_3PO_3 und viele organische Säuren. NH_3 entfärbt sogleich unter N-Entwicklung, MITSCHERLICH; es bewirkt erst nach einiger Zeit Zersetzung, bildet eine braune Fällung und entfärbt die Flüssigkeit. Ammoniumsalze verändern nicht. H. ROSE. H_2O_2 fällt aus der neutralen Lsg. von $KMnO_4$ nach anfänglicher Braunfärbung stark alkalihaltiges Dioxydhydrat aus, setzt man noch Alkali zu, so ist vorübergehende Bildung von Manganat an der auftretenden Grünfärbung bemerkbar. Die braune Färbung der Lsg. wird durch einen suspendierten Körper hervorgerufen, welcher abfiltriert werden kann. Baryumpermanganat liefert mit H_2O_2 einen braunen Nd. von Manganit und Manganat, bei vorherigem Zusatz von BaO entsteht ausschließlich ein dunkelblauer Nd. von Manganat. Silberpermanganat reagiert nach: $Ag_2O,Mn_2O_7 + 3H_2O_2 = Ag_2O,2MnO_2$

$+ 3H_2O + 3O_2$, doch wird das Silbermanganit durch mehr H_2O_2 reduziert. 1 Aeq. Permanganat zerstört 3 bis 11 Aeq. H_2O_2, wenn man das H_2O_2 in die Permanganatlsg. eingießt; verfährt man umgekehrt, so können unbegrenzte Mengen H_2O_2 zersetzt werden. (Vgl. auch $HMnO_4$.) Gorgeu (*Compt. rend.* **110**, (1890) 958; *Bull. soc. chim.* [3] **3**, 771). Organische Farbstoffe werden durch die Permanganate langsamer zerstört als durch die freie Säure. Mitscherlich. Siehe übrigens bei $KMnO_4$.

H. MnO_4. *Mangantetroxyd.* — Soll entstehen, wenn man über eine Lsg. von Mn_2O_7 in konz. H_2SO_4 (nach Franke $(MnO_3)_2SO_4$ enthaltend, s. daselbst) einen bei 40 bis 50° mit Wasserdampf gesättigten Strom von CO_2 leitet. — Dunkelblaues Gas, das sich in einem vorgelegten U-Rohr mit blauvioletter Farbe zu einem festen Körper verdichtet. Amorph; kann mit W. längere Zeit geschüttelt werden, ehe es unter O-Entwicklung mit hellroter Farbe in Lsg. geht. Wird durch absol. Ae. und konz. H_2SO_4 zersetzt. Franke (*J. prakt. Chem.* [2] **36**, (1887) 166). Diese Versuche konnten von Hambly u. Thorpe (*J. Chem. Soc.* **53**, (1888) 175) nicht bestätigt werden. Im Original zahlreiche Widersprüche, Ephr.

1106

Mangan und Stickstoff.

A. *Mangannitrid.* — Beim Ueberleiten von NH_3 über glühendes MnO wird N aufgenommen, besser beim Ueberleiten über $MnCl_2$. Warren (*Chem. News* **55**, 155; *J. B.* **1887**, 2516). Prelinger bestreitet dies. — Beim Erhitzen von Mn-Pulver an der Luft. Prelinger. Metallisches Mn reagiert in einer N-Atmosphäre bei 1210 bis 1220° unter Erglühen, indem sich wahrscheinlich ein Nitrid bildet. Heraeus (*Z. Elektrochem.* 8, 185; *C.-B.* **1902**, I. 1075); vgl. b).

a) Mn_5N_2. — 1. Man erhitzt aus dem Amalgam gewonnenes Mn in einem Stickstoffstrom. — 2. Man vertreibt aus dem Amalgam im Stickstoffstrome das Hg. Besonders in letzterem Falle ist die Reaktion sehr energisch (Erglühen). Prelinger (*Monatsh.* **15**, (1894) 391). — Das Nitrid Mn_5N_2 von Prelinger ist nach Haber u. van Oordt (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 373) ein Gemisch von Mn_3N_2 mit Manganoxyden, da es beim Lösen in Säuren nicht die für erstere Formel erforderliche Menge H entwickelt. (Prelinger's Analysenresultate verschiedener Darstellungen sind jedoch sehr gleichmäßig. Ephr.) — Von matt metallischem Glanz; zerrieben schiefergrau, unter starkem Druck nur schwer Glanz annehmend. Spez. Gew. bei 18°/4° 6.58 bis 6.68. Liefert beim Erhitzen im H-Strom NH_3, im H_2S-Strom $(NH_4)_2S$, reagiert mit Lsg. von NH_4Cl nach: $Mn_5N_2 + 20NH_4Cl = 5(MnCl_2,2NH_4Cl) + 12NH_3 + 2H_2$. Entwickelt beim Schmelzen mit KOH Ammoniak. Gibt beim Erhitzen im Ammoniakstrom Mn_3N_2. Prelinger (*Monatsh.* **15**, (1894) 391).

		Prelinger, Mittel vieler Analysen. Nach 1.	Nach 2.
5Mn	90.73	90.82	90.65
2N	9.27	9.18	9.18
Mn_5N_2	100.00	100.00	99.83

b) Mn_4N_2. — 1. Durch Abdestillieren des Hg aus Mn-Amalgam in einem Stickstoffstrom. Haber u. van Oordt (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 371). — 2. Man leitet über erhitzes Mn oder Manganamalgam einen Strom von getrocknetem, gasförmigen NH_3; die Reaktion vollzieht sich ohne Erglühen. — Von lebhafterem Metallglanz als Mn_5N_2, jedoch dunkler als dies, bei Druck leicht Glanz nehmend. Spez. Gew. bei 18°/4° 6.21. Prelinger (*Monatsh.* **15**, (1894) 391). Verhält sich gegen H, H_2S und KOH wie Mn_5N_2; HNO_3 löst nur in der Wärme, HCl wirkt nur bei Gegenwart von Pt

lösend; Königswasser löst langsam. H_2SO_4 wirkt nur in der Wärme, wenn konz. unter Entwicklung von SO_2. Essigsäure wirkt überhaupt nicht, W. gibt langsam NH_3, Kalilauge bildet in der Kälte langsam, in der Wärme rasch NH_3. Beim Glühen in N entsteht Mn_5N_2. PRELINGER.

		PRELINGER, Mittel vieler Analysen.
2Mn	85.44	83.8
3N	14.56	13.59
Mn_2N_3	100.00	97.39

B. *Stickstoffwasserstoffsaures Mangan; Basisches.* $N_3.MnOH$. — $MnCO_3$ löst sich in N_3H von 17 % unter CO_2-Entwicklung auf; die (anfangs rotgefärbte) Lsg. hinterläßt beim Eindampfen auf dem Wasserbade einen pulverigen Rückstand. Schwer lösl. Explodiert nicht durch Hämmern, aber ziemlich heftig beim Erhitzen auf einer Metallplatte. Kann durch Umkristallisieren nicht gereinigt werden. CURTIUS u. RISSOM (*J. prakt. Chem.* [2] **58**, (1898) 293).

		berechn.	CURTIUS u. RISSOM. gefund.
N_3	42	36.84	37.39
Mn	55	48.25	48.67

C. *Manganonitrit.* $Mn(NO_2)_2$. — Bildet sich bei Einw. von NO auf MnO_2 (vgl. S. 250 unter 17). — Zerfließlich. MITSCHERLICH. Wird nicht in fester Form erhalten, weil sich die Lsg. unter Ausscheidung von Manganioxyd[hydrat] zersetzt. J. LANG (*Pogg.* **118**, 290; *J. B.* **1862**, 99).

D. *Manganonitrat.* a) *Neutrales.* $Mn(NO_3)_2$. — Bildung aus MnO_2 und NO (vgl. S. 250 unter 17). — 1. Das Mangan löst sich leicht unter Entw. von Wärme und Stickoxyden in HNO_3. JOHN. — 2. Durch Auflösen von $MnCO_3$ in HNO_3. — 3. MnO_2 löst sich in erhitzter HNO_3 nur bei Gegenwart von reduzierenden Körpern, welche salpetrige Säure bilden, JOHN, oder, nach SCHEELE, im Sonnenlicht, welches die HNO_3 in O und HNO_2 zerlegt. — 4. MnO_2 zerfällt mit NH_4NO_2 bei 165 bis 200° in $Mn(NO_3)_2$, W. und N. GATEHOUSE. (S. III, 2, 251.)

α) *Wasserfrei.* — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 200° in MnO_2 und nitrose Dämpfe. DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [4] **38**, (1853) 10); BEILSTEIN *C.-B.* **1873**, 759). Unl. in flüssigem NH_3. FRANKLIN u. KRAUS (*Americ. Chem. J.* **20**, (1898) 828).

β) *Mit 1 und 2.5 Mol. H_2O.* — Wurde von DITTE statt γ) erhalten (*Compt. rend.* **89**, (1879) 641; *Ann. Chim. Phys.* [5] **18**, (1879) 320).

γ) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Die Lsg. in konz. HNO_3, im Vakuum zum Syrup verdunstet, scheidet Kristallschuppen ab, welche nur 3 Mol. Wasser enthalten. SCHULTZ-SELLACK (*Zeitschr. Chem.* **1870**, 646; *J. B.* **1870**, 334). — Schmilzt bei 35.5°. FUNK (*Ber.* **32**, (1899) 100).

δ) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Kristallisiert schwierig, JOHN, aus der sirupdicken Lsg. neben konz. H_2SO_4, LÜHRS, KRAUT, aus HNO_3 in schönen, farblosen, monoklinen Kristallen, HANNAY (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 273), mit W., JOHN, und zwar mit 6 Mol., MILLON (*Compt. rend.* **14**, (1842) 905), in weißen, der Länge nach gestreiften Nadeln, JOHN, welche über konz. H_2SO_4 nicht verwittern, JOHN, an der Luft rasch zerfließen, LÜHRS, HANNAY, beim Erhitzen leicht, JOHN, bei 25.8°, ORDWAY, FUNK, unter 50 bis 60°, LÜHRS, schmelzen, bei weiterem Erhitzen sich zersetzende HNO_3 entwickeln und schwarzes Mn_2O_3 zurücklassen. JOHN. Es siedet bei 129.5°, und setzt bei andauerndem Sieden bald Mangandioxyd ab. ORDWAY (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) [2] **27**, 14; *J. B.* **1859**, 114). Vgl. Mangandioxyd III, 2, 248. — Spez. Gew. der Kristalle bei 21° 1.8199, des bei dieser Temp. flüssig Gebliebenen 1.8104. ORDWAY.

	Kristallisiert.		Lührs.	Lescoeur.
MnO	71	24.74	25.16	23.7
N_2O_5	108	37.63	37.60	36.4
$6H_2O$	108	37.63		
$Mn(NO_3)_2,6H_2O$	287	100.00		

Lescoeur (*Ann. Chim. Phys.* [7] 7, (1896) 423.

ε) *Mit 9 Mol. H_2O* (?). — Der Schnittpunkt der Eiskurve und der Löslichkeitskurve des Hexahydrats liegt bei —30°, der „kryohydratische Punkt" bei —36°. Daher existiert vielleicht noch ein wasserreicheres Hydrat, wahrscheinlich mit 9 Mol. H_2O. Funk (*Ber.* **32**, (1899) 100).

ζ) *Wässrige Lösung.* — Löst sich leicht in W. (und Alkohol). John.

Löslichkeit des Hexahydrats nach Funk:

Temp.	—29	—26	—21	—16	—5
% der Lsg. an $Mn(NO_3)_2$	42.29	43.15	44.30	45.52	48.88
Mol. H_2O auf 1 Mol. $Mn(NO_3)_2$	13.57	13.11	12.50	11.91	10.40

Temp.	0	+11	+18	+25.8° (Schmp.)	+25.5
	50.49	54.50	57.33	62.37	65.92
	9.75	8.31	7.40	6.00	5.35

Löslichkeit des Trihydrats nach Funk:

Temp.	27	29	30	34	35.5° (Schmp.)
% der Lsg. an $Mn(NO_3)_2$	65.66	66.99	67.38	71.31	76.82
Mol. H_2O auf 1 Mol. $Mn(NO_3)_2$	5.21	4.90	4.82	4.01	3.00

Gefriertemp. der Lsg. nach Funk:

Temp.	—15.5	—20	—30
% der Lsg. an $Mn(NO_3)_2$	29.30	32.98	41.70
Mol. H_2O auf 1 Mol. $Mn(NO_3)_2$	24.01	20.20	13.91

Der Gefrierpunkt der Lsg. sinkt um 0.116° für 1 g Salz in 100 g W., bei der Annahme, das Salz sei als $Mn(NO_3)_2,12H_2O$ in Lsg., proportional dem Gehalte der Lsg. an diesem Salz. Rüdorff. Vgl. auch Jones u. Basset (*Americ. Chem. J.* **33**, (1905) 563). — Dampfspannung nach Lescoeur (*Ann. Chim. Phys.* [7] **7**, (1896) 423): bei 20° der gesättigten Lsg.: 7.4 mm; des trockenen Hexahydrates: 3.9 mm; des verwitterten, nur noch $3.5 H_2O$ enthaltenden: 2.9 mm. — bei 70° der gesättigten Lsg.: 80 mm; des festen noch $3.5 H_2O$ enthaltenden Salzes: 85 mm; bei Gehalt von $3H_2O$: 30 mm. Lescoeur.

Spez. Wärme der Lsg.: 0.8320 und 0.9473 bei einem Gehalt von 15.8 und 4.5 % $Mn(NO_3)_2$. Marignac (*Arch. sc. phys. nat.* [2] **55**, (1876) 13). — Spez. Gewicht der Lsg.:

% $Mn(NO_3)_2$	6.237	12.474	18.711	24.948	31.185	37.422	43.659	49.896
% $Mn(NO_3)_2,6H_2O$	10	20	30	40	50	60	70	80
Spez. Gew.	1.052	1.107	1.168	1.230	1.302	1.381	1.466	1.558

Gerlach (*Z. anal. Chem.* **28**, (1889) 475); auch Oudemans (*Z. anal. Chem.* **7**, (1868) 419; *J. B.* **1868**, 29), sowie Jones u. Basset.

Elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene: spezifische: 0.1931; molekulare: 1.9205. Wachsmuth (*Ann. Phys.* [2] **44**, 377; *J. B.* **1891**, 366). — Magnetisierbarkeit der Lsg., Jäger u. Meyer (*Ann. Phys.* **63**, 83; *J. B.* **1897**, 66). — Kapillarität: Valson (*Compt. rend.* **74**, (1872) 103). Viskosität der Lsg.: A = 1.1837, wenn z = spez. Viskosität, x = Konzentration in Molekülen, und $z = A^x$ ist. Wagner (*Z. physik. Chem.* **5**, (1890) 31). — Lösungswärme des Hexahydrates: —6.15 Kal., Bildungswärme desselben aus Mn, O_2, $2NO_2$, $6H_2O$: 157.70 Kal., Bildungswärme in wssr. Lsg. aus $Mn(OH)_2$, $2HNO_3$ und aq.: 22.95 Kal. Thomsen (*Thermochem. Unters.* **3**, 271). — Ueber Existenz von Hydraten in Lsg., und über Leitfähigkeit der Lsg.: Jones u. Basset (*Americ. Chem. J.* **33**, (1905) 563). — Ueber Hydrolyse in wssr. Lsg. Bruner (*Z. physik. Chem.* **32**, 133; *C.-B.* **1900**, I. 532); Tower (*Z. physik. Chem.* **18**, (1895) 17). — Die wssr. Lsg. scheidet beim Einengen im Wasserbade viel Mangandioxydhydrat ab, ebenso beim Stehen im Sonnenlicht. Lührs. Das Hexahydrat zerfließt in trockenem HCl zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit (die auf Zusatz von W. viel Manganohydroxyd

abscheidet) unter Bildung von $MnCl_3$, Manganihydroxyd, W., Cl und HNO_3. THOMAS (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 367). — Ueber Gleichgewichte der Lsg. mit NH_4Cl und Existenz komplexer Verbindungen in den gemischten Lsgg.: HERZ (*Z. anorg. Chem.* 22, (1899) 279).

b) *Basisches.* $2MnO,N_2O_5,3H_2O$. — Man versetzt eine siedende, 60 % krist. $Mn(NO_3)_2$ enthaltende Lsg. mit einer konz. Lsg. von Na_2CO_3, kocht ein bis zwei Minuten, filtriert und läßt langsam bei Luftabschluß erkalten. Glänzende, lange, dünne, verwirrte Nadeln, bei Lichtabschluß zu trocknen, sich im Lichte bräunend, bei Abschluß desselben an der Luft haltbar. Durch W. unter Herauslösen von $Mn(NO_3)_2$ rasch zersetzlich, verliert bereits unter 100° W. und Stickoxyde, läßt bei 160 bis 170° einen glänzenden Rückstand wasserfreier Mn-Oxyde. In Lsg. von $Mn(NO_3)_2$ lösl., in der Hitze leichter als in der Kälte. GORGEU (*Compt. rend.* **94**, (1882) 1426).

	Wasserfreies Salz berechnet.	GORGEU gefunden.
MnO, unl. in W.	28.45	27.90
MnO, als $Mn(NO_3)_2$	28.45	28 60
HNO_3	43.10	43.50

Enthielt ursprünglich 17.70 H_2O; Rechn. für 3 Mol. 18.00.

E. *Manganinitrat.* — Dasselbe bildet sich weder aus Manganihydroxyd und HNO_3, noch aus $Mn_2(SO_4)_3$ und $Ba(NO_3)_2$, auch nicht aus $MnCl_3$ und $AgNO_3$. BARFOED.

F. *Ammoniumpermanganat.* NH_4MnO_4. — 1. Man zersetzt $AgMnO_4$ durch die genau erforderliche Menge NH_4Cl und W., filtriert und dampft zur Kristallisation ab. MITSCHERLICH. ASCHOFF (*Uebermangansäure, Berlin* **1861**, 31). — 2. Aus gleichen Moll. $Ba(MnO_4)_2$ und $(NH_4)_2SO_4$ durch Verdampfen des Filtrats. BÖTTGER (*J. prakt. Chem.* **90**, 156; *J. B.* **1863**, 229). — 3. Man versetzt eine Lsg. von $KMnO_4$ mit NH_4Cl, dampft zur Kristallisation ein und reinigt durch einmaliges Umkristallisieren. BÖTTGER. Im großen verfährt man nach dieser Methode derart, daß man in 3 l W. bei 70 bis 80° unter Umrühren 160 g $KMnO_4$ vollständig löst und zu der heißen Lsg. 440 g — einen großen Ueberschuß — gepulvertes NH_4Cl hinzufügt. Darauf dampft man auf dem Wasserbade bei 70° bis auf ca. 1600 ccm ein, wobei sich Manganoxyde ausscheiden, von welchen man die Lsg. abgießt, um sodann 24 Stunden stehen zu lassen. Ist selbst nach zweimaligem Umkristallisieren aus W. bei 70° noch kaliumhaltig. CHRISTENSEN (*Z. anorg. Chem.* **24**, (1900) 203).

Kristallisiert rhombisch, MITSCHERLICH, in glanzlosen, spröden Kristallen, GROTH, die mit dem Kaliumsalz isomorph sind. a:b:c = 0.8141:1:0.6560. GROTH. Beobachtete Formen: c {001}, p {110}, r {101}, q {021}, o {221}. Langgestreckt nach der b-Achse. $(110):(1\bar{1}0)$ = *78°18′; $(101):(\bar{1}01)$ = *77°42; $(111):(1\bar{1}1)$ = 69°15′. Spaltbar nach p. MITSCHERLICH (*Pogg.* **25**, 300); GROTH (*Pogg.* **133**, 193; *J. B.* **1868**, 173). — Zersetzt sich leicht beim Erhitzen. MITSCHERLICH. Zersetzt sich beim Stehen im zerstreuten Tageslichte im geschlossenen Glase unter Entwicklung von Stickoxyden, Bildung von NH_4NO_3 und einem Manganoxyd, welches graphitähnliche Pseudomorphosen nach NH_4MnO_4 bildet und eine zwischen Mn_2O_3 und MnO_2 liegende Zus. besitzt. Die Zersetzung erfordert einige Monate. CHRISTENSEN. — In scharf getrocknetem Zustande sehr explosiv, beim Reiben im Mörser erfolgt häufig Zersetzung unter starkem Knall, Entwicklung eines aus feinem MnO_2 bestehenden Rauches und starken Ozongeruches; läßt sich jedoch pulvern, wenn man es zuweilen durch Anhauchen etwas befeuchtet und kann nachher über H_2SO_4 wieder getrocknet werden. MUTHMANN (*Ber.* **26**, (1893) 1018). Verpufft bei Erhitzen im Platintiegel, jedoch u. U. schon im Trockenschrank bei 58 bis 60°, unter Bildung von Stickoxyden und Manganomanganioxyd, beim Erhitzen auf 42 bis 46°, später auf 50° vollzieht sich die Zersetzung in

einigen Tagen, wobei gleichfalls Pseudomorphosen von Manganoxyden hinterbleiben. CHRISTENSEN. — Löst sich in 12.6 T. W. von 15°. ASCHOFF. Die Lsg. zersetzt sich beim Kochen unter Entwicklung von N und Abscheidung von MnO_2. MUTHMANN (*Ber.* 26, (1893) 1018). Beim Kochen der wssr. Lsg. vollzieht sich dieselbe Reaktion wie beim Erhitzen oder Aufbewahren des trockenen Salzes; sie erfordert etwa neun Tage. Beim Kochen mit konz. wssr. NH_3 zersetzt es sich lebhaft, indem N, etwas NH_4NO_2, sehr wenig NH_4NO_3 und außerdem höhere Manganoxyde entstehen. Beim Kochen mit HNO_3 entsteht ein Manganoxyd von der Zusammensetzung $MnO,22MnO_2,28H_2O$. Bemerkenswert ist, daß stets dieses Manganoxyd, nur mit wechselndem Wassergehalt, bei allen beschriebenen Zersetzungen des NH_4MnO_4 entsteht. CHRISTENSEN. Nach MITSCHERLICH soll sich die Lsg. bei Abwesenheit von überschüssigem NH_3 ohne Zersetzung abdampfen lassen.

			ASCHOFF (Mittel).
$(NH_4)_2O$	52	18.98	
Mn_2O_7	222	81.02	80.79
NH_4MnO_4	274	100.00	

Mangan und Schwefel.

A. *Mangansulfid.* a) MnS. *Manganosulfid; Manganmonosulfid.* α) *Wasserfrei.* — Findet sich in der Natur als *Alabandin* oder *Manganglanz.* — Wird durch H_2S aus salzsaurer Lsg. selbst bei sehr starkem Druck nicht ausgefällt. BRUNI u. PADOA (*Att. dei Linc.* [5] 14, II. 525; *C.-B.* 1906, I. 215). 1. Man leitet über erhitztes MnO, $MnSO_4$ (oder $MnCO_3$, FELLENBERG) Schwefelwasserstoff, so lange sich W. bildet. ARFVEDSON. Siehe auch v. HAUER (III. 2, 228); EBELMEN (*Ann. Chim. Phys.* [3] 25, 92; *J. B.* 1849, 592). — 2. Man erhitzt gefälltes, ausgewaschenes und getrocknetes rotes MnS im trockenen H_2S-Strome, solange S und H_2O entweichen, BERZELIUS, oder man erhitzt grünes, gefälltes MnS im trockenen H-Strom auf 105°, CLERMONT u. GUIOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] 12, (1877) 116). — 3. Gefälltes MnS, die verschiedenen Manganoxyde, sowie $MnSO_4$ werden mit S gemischt und im H-Strom bis zur Gewichtskonstanz geglüht. H. ROSE u. v. OESTEN (*Pogg.* 110, 120; *J. B.* 1860, 644). — 4. Man erhitzt Braunstein oder $MnCO_3$ wiederholt und nicht zu schnell mit Schwefel. Sonst enthält das Produkt Sauerstoff. ARFVEDSON (*Pogg.* 1, (1824) 50). — 5. Man erhitzt $MnSO_4$ entweder mit $^1/_4$ Kohle oder im Kohlentiegel auf Weißglut. DÖBEREINER (*Schw.* 14, 208). BERTHIER. Hier kann ebenfalls Manganoxysulfid beigemengt sein. GMELIN. — 6. Durch Glühen von $MnSO_4$ in CO, STAMMER. — 7. Durch Glühen von $MnSO_4$ in H. H. ROSE. — 8. Man leitet CS_2-Dampf über im Porzellanrohre zum Glühen erhitzte Manganitkristalle. VÖLKER (*Ann.* 59, (1865) 35). — 9. Entsteht beim Behandeln von Mn-Metall bei 1400° mit CS_2 neben etwas MnC_2. GAUTIER u. HALLOPEAU (*Compt. rend.* 108, 806; *J. B.* 1889, 340). — 10. Man füllt eine Glaskugel fast ganz mit der wssr. Lsg. eines Manganosalzes, schmilzt sie zu und bringt sie in ein mit einer Lsg. von Alkalimonosulfid beschicktes Glasrohr, welches man dann evakuiert, zuschmilzt und auf 187° erhitzt. SÉNARMONT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 30, (1850) 140). — Kristallinisch wird es ferner erhalten: 11. Beim Ueberleiten von Schwefelwasserstoff über das gefällte MnS bei Weißglut. Gleichzeitig entstehen kleine, sehr glänzende Kristalle in Gestalt eines Kreuzes oder Vierecks. SIDOT (*Compt. rend.* 66, 1257; *J. B.* 1868, 229). — 12. Man schmilzt 1 T. wasserfreies $MnSO_4$ mit 12 T. K_2CO_3 und 12 T. S, zieht die Schmelze mit W. aus und trocknet den Rückstand unter Wasserstoff. SCHNEIDER (*Pogg.* 151, 449; *J. B.* 1874, 196). Als Hüttenprodukt beobachtete es HAUSMANN (*Nachr. Gött. Akad.* Nov. 1855; *J. B.* 1855, 908) in

magnetischen Oktaedern und Cubooktaedern. — 13. Kristallisiert in der Form des Alabandin zu erhalten durch Reduktion von $MnSO_4$ mit der berechneten Menge C im elektrischen Ofen mittels eines Stromes von 40 Amp. und 30 Volt während 20 Minuten, oder durch Schmelzen des amorphen wasserfreien Sulfides in gleicher Weise, besser jedoch durch fünf Minuten langes Erhitzen von $MnSO_4$ und C mittels eines Stromes von 300 Amp. und 60 Volt, am schönsten durch Verflüchtigung von MnS und Abkühlen des Dampfes. MOURLOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] **17**, (1899) 548; *Compt rend.* **121**, (1895) 202). — 14. Künstliche Alabandinkristalle erhält man auch, wenn man eine Lsg. von 1.1 g neutralem Manganoacetat in 100 ccm W. löst, einige Tropfen Essigsäure zugibt, bei 0° mit H_2S sättigt, sodann das Gefäß zuschmilzt und jahrelang aufbewahrt. Dieselben erreichen eine Größe von 0.5 mm. BAUBIGNY (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1372). — 15. DE CLERMONT (*Bull. soc. chim.* [3] **5**, (1891) 449) fällt zur technischen Darstellung von grünem MnS die Chlorablaugen mit $(NH_4)_2S$ in der Wärme und trocknet im CO_2- oder H_2S-Strom. (Wird zum Färben von Papier und in der Oelmalerei benutzt, DE CLERMONT u. K. GUIOT (*Bull. soc. chim.* [3] **5**, (1891) 450; *C.-B.* **1891**, I, 915). — 16. Aus $MnFl_2$ und H_2S vgl. bei $MnFl_2$.

Das natürliche Schwefelmangan kristallisiert kubisch, und zwar hexakistetraedrisch. Kristalle (beide Tetraeder mit Würfel und Rhombendodekaeder) selten; meist körnige Aggregate mit hexaedrischer Spaltbarkeit. *Dana's Syst.* 6. Aufl. 64); SCHRAUF (*Pogg.* **127**, (1866) 348). Härte 3.5 bis 4. Spez Gew. 3.95 bis 4.04. Halbmetallisch glänzend. Eisenschwarz, von grünem Strich und dunkelgrünem Pulver. Das geschmolzene MnS ritzt Quarz, das nach (13) kristallisierte zeigt die Härte des Alabandin, 3.5 bis 4. MOURLOT. Spez. Gew. des geschmolzenen 4.06; des nach (13) kristallisierten 3.92. — Spez. Wärme: 0.1392. STELLA (*Nachr. Götting. Akad.* **1891**, 311). — Das künstliche, nach (11) erhalten, bildet hexagonale gelbgrüne Prismen von demselben optischen Verhalten wie künstlicher Wurtzit (Bd. IV, 1, 31; *J. B.* **1866**, 4), SIDOT; somit ist MnS dimorph. Nach (12) lebhaft grünes Kristallpulver, aus häufig baumartig verwachsenen Nadeln bestehend; bei sehr starker Vergrößerung zeigen sich diese aus Würfeln und Oktaedern zusammengesetzt. SCHNEIDER. — Nach (2) und (4) dunkelgrünes Pulver, nach (3) nach gelindem Glühen hellgrün, nach heftigem dunkelgrün bis schwarz; große Kristalle von Manganit liefern nach (3) grüne Pseudomorphosen, H. ROSE; nach (5) geschmolzene, löcherige, dunkelstahlgraue M., von halbmetallischem Glanz, kristallinisch körnigem Bruch und graugrünem Strich. DÖBEREINER. BERTHIER. Nach (8) Pseudomorphosen nach dem Manganit, von fast demselben Glanz wie dieser, eisenschwarz mit einem Stich ins Grüne und von schmutziggrünem Pulver. VÖLKER. Schwerer schmelzbar als Eisen. LE CHATELIER u. ZIEGLER (*Bull. soc. chim.* [3] **27**, (1902) 1140). — Das künstliche, nach (1) u. (2) dargestellte Schwefelmangan bräunt sich schon bei gewöhnlicher Temp. an der Luft. ARFVEDSON. (3) u. (10) ist in trockener Luft nicht, in feuchter wenig veränderlich. H. ROSE. SÉNARMONT. — Beim Glühen an der Luft verwandelt es sich, und zwar das natürliche schwieriger als das künstliche, unter Entwicklung von SO_2 in Mn_3O_4. Das Erz von Nagyag liefert 86.03% Mn_3O_4 (Rechn. 87.74). ARFVEDSON. — Es liefert mit überschüssigem PbO geschmolzen, unter Entwicklung von SO_2 und Reduktion von Pb, eine aus PbO und MnO bestehende Schlacke. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* **39**, (1853) 252). — Wird in der Hitze nur wenig durch Cl zersetzt unter Bildung von etwas Chlorschwefel, H. ROSE (*Pogg.* **42**, (1837) 540); das nach (1) bereitete zerfällt hierbei in Chlorschwefel und rosenrotes, kristallinisches $MnCl_2$, FELLENBERG (*Pogg.* **50**, (1840) 76). — Verwandelt sich bei Rotglut in einem Strom von Wasserdampf, unter Entwicklung von H und H_2S, in Mn_3O_4. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* **62**, (1836) 381). $3MnS + 4H_2O = Mn_3O_4 + 3H_2S + H_2$. — Es entwickelt mit

wäßrigen verd. Säuren, unter Bildung von Manganosalzen, sehr rasch H_2S. — Es bläut gerötetes Lackmuspapier. VÖLKER (*Ann.* **59**, (1865) 35). — Das nach (13) dargestellte, geschmolzene oder kristallisierte MnS wird von Reagentien schwerer angegriffen als das amorphe; H ist bei 1200° noch ohne Einwirkung, Fl reagiert in der Kälte nicht, unterhalb Rotglut unter lebhafter Feuererscheinung, Cl reagiert gegen 350° unter Erglühen und Bildung von Schwefelchlorid, Br greift erst bei höherer Temp. an, J gibt bei 600° MnJ_2. O bewirkt unterhalb Rotglut Entzündung, Oxydationsmittel reagieren mit der gelinde erhitzten Substanz gleichfalls heftig. HFl und HCl reagieren in der Kälte, HBr und HJ erst bei gelindem Erhitzen, Metalloidchloride und -oxychloride reagieren heftig unter Bildung des betreffenden Sulfides. Kohlenstoff greift MnS selbst bei viertelstündigem Erhitzen mit 1000 Amp. und 60 Volt nicht an (Unterschied von den Sulfiden des Fe, Ni, Co und Cr). MOURLOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] **17**, (1899) 551). — Nach dem aluminothermischem Verfahren hergestellte Mangansulfide sind magnetisierbar. E. WEDEKIND (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 850).

			v. OESTEN (3).	DÖBEREINER(5).	MOURLOT (6).		ARFVEDSON.	SÉNARMONT(9).	SCHNEIDER(11).
Mn	55	63.22	63.23	65.86	63.28	63.1	63.13	62.5	62.84
S	32	36.78		34.14	36.70	36.85	36.87		
MnS	87	100.00		100.00	99.98	99.95	100.00		

Analysen des natürlichen von ARFVEDSON (*Sv. Vet. Ak. Handl.* **1822**); BERGEMANN *Jahrb. Min.* **1857**, 394), auch bei DANA (*Syst.* 6. Ed., 64).

β) *Wasserhaltig.* 1. *Fleischrotes.* — Fällt beim Vermischen der Lsg. eines Manganosalzes mit Alkalisulfid oder -hydrosulfid in Flocken nieder. Bei großer Verd. erscheint der Nd. im ersten Augenblick weiß. WACKENRODER. Gleiche Mol. $MnSO_4$ und Na_2S, bei $^1/_{10000}$ Verdünnung gemischt, enthalten nach vier Tagen noch $^1/_5$ des Na_2S unzersetzt; noch langsamer wirkt NaHS. L. JOULIN (*Ann. Chim. Phys.* [4] **30**, (1873) 275). Die Fällung ist unvollständig, wenn nur $(NH_4)_2S$, gleichgültig ob farbloses oder gelbes, vollständig, wenn zugleich NH_4Cl zugesetzt wird. Auch sehr viel NH_4Cl verhindert nicht, aber verzögert merklich die vollständige Fällung. FRESENIUS (*J. prakt. Chem.* **82**, (1861) 265). Viel freies NH_3 verhindert, besonders bei Anwendung von Ammoniumpolysulfid, die Ausfällung ganz oder teilweise. TERREIL (*Compt. rend.* **45**, (1857) 652). CLASSEN (*Z. anal. Chem.* **8**, (1869) 370). Bei der Fällung in Gallerten läßt sich Schichtenbildung beobachten. HAUSMANN (*Z. anorg. Chem.* **40**, 110; *C.-B.* **1904**, II. 409). — Bei Gegenwart von Ammoniumsalzen ist der Nd. schmutzig weiß, um so deutlicher, je mehr Ammoniumsalz vorhanden; ist außerdem freies NH_3 in erheblicher Menge zugegen, so ist der Nd. schwefelgelb. TERREIL. Der durch H_2S aus Manganoacetat nur in geringer Menge sich abscheidende Nd. ist, besonders wenn er im Sonnenlicht dargestellt wurde, fast mennigrot. VÖLKER. Versetzt man $MnCl_2$ mit viel Oxalsäure, dann sogleich mit überschüssigem NH_3 und $(NH_4)_2S$, so fällt kein MnS, sondern nach einiger Zeit kristallinisches Manganooxalat nieder. Bei Anwesenheit von Wein- und Citronensäure statt der Oxalsäure entsteht gar kein Nd. Ersetzt man das $(NH_4)_2S$ durch K_2S oder Na_2S, das NH_3 durch KOH oder NaOH, so wird bei Gegenwart von Weinsäure oder Oxalsäure, nicht aber bei Gegenwart von Citronensäure MnS abgeschieden. HOW (*Chem. News* **19**, (1869) 137). Vgl. SPILLER (*Chem. Soc. Qu. J* **10**, (1873) 110); FRESENIUS (*Qual. Anal.* 15. Aufl., 149). Ueber Darstellung von MnS aus rohen Manganlaugen s. BAYER (*J. prakt. Chem.* [2] **5**, 443; *J. B.* **1872**, 245).

Spez Gew. 3.55 bei 17°, wenn dargestellt durch Fällen mit ammoniakalischem H_2S. ANTONY u. DONNINI (*Gazz. chim. ital.* **23**, 560; *C.-B.* **1893**, II. 415). — Bildungswärme: $Mn, S, xH_2O = 46.40$ Kal.; aus $Mn(OH)_2$, H_2S und aq. $= 10.70$ Kal. THOMSEN (*Thermochem. Unters.* III, 271). — Bräunt sich beim Waschen und Trocknen an der Luft durch Oxydation. Bei mehrtägiger Berührung mit der Luft geht es vollständig in S, Mn_2O_3 und wenig $MnSO_4$ über.

fünf Minuten in einer Platinschale stärker erhitzt lieferte es unter Entwicklung von SO_2 einen Rückstand, der 44.5% $MnSO_4$, 18.9 MnO_2 und 36.6 MnO enthielt. P. W. Hofmann (*Dingl.* **181**, 364; *J. B.* **1866**, 857). — Das bei Luftabschluß sorgfältig gewaschene, dann stark zwischen Papier gepreßte, schließlich drei Tage im Vakuum getrocknete MnS wird an der Luft sofort glühend, entwickelt SO_2 und bildet $MnSO_4$ und braune Manganoxyde. Durch Kochen mit Ammoniumsalzen verliert es seine Oxydierbarkeit und läßt sich dann auswaschen, ohne die Farbe zu ändern. Clermont u. Guiot (*Compt. rend.* **85**, (1877) 73). — In trockenem Zustande verändert es sich nicht beim Erhitzen im verschlossenen [luftfreien?] Rohr auf 300°. Clermont u. Guiot (*Ann. Chim. Phys.* [5] **12**, (1877) 111). Es zerfällt beim Glühen in einer Retorte in W. und wasserfreies grünes MnS. Berzelius. — In einem trockenen NH_3- oder CO_2-Strom durch eine Bunsen'sche Lampe erhitzt, wird es [unter Wasserverlust] graugrün und nach dem Erkalten schön hellgrün. Clermont u. Guiot. — Bläut Lackmus. Völker. Zersetzt sich etwas beim Kochen mit Wasser. Clermont u. Guiot (*Compt. rend.* **85**, (1877) 404). — Löst sich leicht in wssr. Säuren, auch in Essigsäure unter Entwicklung von H_2S. Nach Tissier (*Compt. rend.* **45**, 411; *J. B.* **1857**, 94) löst auch heiße Borsäurelsg., und nach A. Wagner (*Dingl.* **195**, 532; *J. B.* **1870**, 332) treibt feuchtes CO_2 Schwefelwasserstoff aus, in siedendem W. erfolgt diese Zersetzung nach Clermont u. Guiot sehr schnell. Es löst sich in wäßriger SO_2 Berthier, und zwar unter Abscheidung von S und Bildung von MnS_2O_3. Rammelsberg. Dabei entwickelt sich kein H_2S, die Lsg. enthält auch $MnSO_4$, Gmelin. Tropft man zu überschüssigem MnS schweflige Säure, so wird H_2S entwickelt und $MnSO_3$ neben etwas S gebildet: $MnS + SO_2 + H_2O = H_2S + MnSO_3$. Bei überschüssiger schwefliger Säure entsteht S aus SO_2 und H_2S, ein Teil des S vereinigt sich mit dem Sulfit zu Thiosulfat. Guerout (*Compt. rend.* **75**, 1276; *J. B.* **1872**, 176). — Löst sich sehr wenig in $(NH_4)_2S$, nicht in solchem, welches $(NH_4)_2S_5$ beigemischt enthält. Fällt man daher ein Manganosalz mit viel überschüssigem $(NH_4)_2S$, so setzt das Filtrat an der Luft oder bei Zusatz von $(NH_4)_2S_5$ noch etwas wasserhaltiges MnS ab. Wackenroder. Vergl. auch β2). — Claassen (*Americ. Chem. J.* **8**, 436; *J. B.* **1886**, 419), schließt auf die Löslichkeit von MnS in geschmolzenem Na_2S, weil er beim Aufschluß eines Erzes mit S und Na_2CO_3 eine stark manganhaltige Schmelze erhielt. — Lsgg. von NH_4-Salzen lösen das MnS nach: $MnS + 4NH_4Cl = 2NH_4Cl,MnCl_2 + 2NH_3 + H_2S$. Diese Zers. beginnt schon in der Kälte, wo 100 ccm einer bei 12° gesättigten Lsg. von NH_4Cl 0.43 g MnS lösen; sie wird durch Kochen, falls NH_3 und H_2S entweichen können, in dem Sinne eine vollständige, daß bei überschüssigem MnS weder NH_3 noch H_2S zurückbleiben, bei überschüssigem NH_4Cl das MnS vollständig verschwindet. Im verschlossenen Rohr tritt ein Gleichgewichtszustand ein. Wie NH_4Cl verhalten sich $(NH_4)_2SO_4$ und die Ammoniumsalze organischer Säuren. Clermont u. Guiot (*Compt. rend.* **85**, (1877) 37; *Ann. Chim. Phys* [5] **12**, (1877) 118). Bei Anwendung von $(NH_4)_2SO_4$ wird auch eine kleine Menge eines polythionsauren Salzes, nach Muck eines trithionsauren Salzes gebildet. Vgl. (Muck *Zeitschr. Chem.* [2] **5**, 580; *Ber.* **4**, (1871) 446); Santi (*Boll. Chim. Farm.* **43**, 673; *C.-B.* **1904**, II. 1625). — Beim Kochen mit KOH, Wackenroder, oder beim Erhitzen mit verdünntem wäßrigem, Muck, oder alkoholischem KOH auf 150° im verschlossenen Rohre, Clermont u. Guiot (*Ann. Chim. Phys.* [5] **12**, (1877) 111), wird es weiß, nach Gmelin, Muck, Clermont u. Guiot durch Bildung von $Mn(OH)_2$. Natriumamalgam [und Wasser] wirkt ähnlich, nur kräftiger, Clermont u. Guiot. NH_3 färbt sich in der Kälte tief gelb, beim Erwärmen noch stärker. Muck (*Zeitschr. Chem.* [2] **6**, 6). Dabei bildet sich kein $(NH_4)_2S$, sondern wahrscheinlich ein polythions. Salz. Muck (*Ber.* **4**, (1877) 449). — Es zersetzt $CuSO_4$, $CdSO_4$, $FeCl_3$, $Pb(CH_3CO_2)_2$, $Co(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$, und $AgNO_3$, Anthon (*J. prakt. Chem.* **10**, (1837) 353), und setzt sich mit Lsgg. von $NiSO_4$ $Co(NO_3)_2$, $FeSO_4$, $TlNO_3$ vollkommen um. Schürmann (*Ann.* **249**, (1888) 326), wohl unter Bildung der entsprechenden Metallsulfide und eines Mangano-

salzes. GMELIN. — Löst sich zu 0.5% in Glycol. OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Akad. Belg.* **1905**, 359; *C.-B.* **1905**, II. 1234). — Enthält im Vakuum getrocknet 18.84% H_2O. (Rechn. für MnS,H_2O = 17.14), bei 105° in Wasserstoff getrocknet 8.99% (Rechn. für $2MnS,H_2O$ = 9.38). CLERMONT u. GUIOT.

2. *Grünes.* — Das rote MnS geht unter verschiedenen Umständen mehr oder weniger rasch in grünes über. FRESENIUS (*J. prakt. Chem.* **82**, (1881) 268). Ueberschuß von $(NH_4)_2S$ und Erhitzen damit begünstigt den Uebergang, viel NH_4Cl verzögert ihn, aber das so gebildete MnS ist dann um so dichter und dunkler grün. Bei überschüssigem Manganosalz oder bei Anwendung von K_2S oder Na_2S in verschiedenen Schwefelungsstufen entsteht kein grünes MnS. Von anderen Umständen, welche in Betracht kommen, sind zu erwähnen: 1. *Die Natur des Mangansalzes.* — Von den festen Salzen liefert $MnCl_2$ schon in der Kälte, $MnSO_4$ weit langsamer, $Mn(NO_3)_2$ nur spurenweise, Phosphat rasch, Oxalat sehr leicht, $MnCO_3$ niemals das grüne MnS. MUCK. $MnCO_3$ wird schon bei 10 Minuten langem Kochen mit überschüssigem $(NH_4)_2S$ teilweise, bei mehrstündigem Erhitzen damit in verschlossenen Röhren vollständig, bei ähnlichem Erhitzen mit K_2S, Na_2S oder H_2S nicht zu grünem MnS. CLERMONT u. GUIOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **12**, (1877) 114). Manganooxalat in heißer ammoniakalischer Lsg. gibt mit $(NH_4)_2S$ leicht grünes MnS. MUCK. Löst man rotes MnS in Ammoniumoxalat, so liefert überschüssiges grünes, MUCK, in der Kälte rotes, beim Erhitzen grünes MnS. Wird die Lsg. zuerst mit NH_3 versetzt, so fällt überschüssiges $(NH_4)_2S$ in der Kälte gar nicht (vgl. How, III, 2, 275), in der Hitze scheidet es rotes, bald grün werdendes MnS ab. CLERMONT u GUIOT. Versetzt man ein Manganosalz mit Kaliumoxalat (weniger gut mit Oxalsäure oder Ammoniumoxalat), kocht, macht ammoniakalisch und versetzt noch heiß mit $(NH_4)_2S$, so scheidet sich, auch bei Gegenwart von NH_4Cl entweder sofort grünes oder mit rotem vermischtes grünes Sulfid ab, das bei weiterem Erhitzen auf dem Sandbade völlig grün wird. CLASSEN (*Z. anal. Chem.* **16**, (1877) 319). — 2. *Temperaturerniedrigung.* — Beim Gefrieren der Flüssigkeit, in welcher rotes Sulfür verteilt ist, wird dasselbe nach GEUTHER (*Jen. Zeitschr.* **2**, 127; *J. B.* **1865**, 226), nicht nach MUCK (*Zeitschr. Chem.* [2] **5**, 582) und CLERMONT u. GUIOT grün. Manchmal verhindert sogar das Gefrieren den Uebergang in grün. CLERMONT u. GUIOT. — Man fällt eine sehr verd. Lsg. von $MnCl_2$ mit einem sehr kleinen Ueberschuß von NH_4SH und läßt die Flüssigkeit, in welcher die Fällung vorgenommen wurde, durch Abkühlen auf einige Grade unter Null erstarren. VILLIERS (*Compt. rend.* **120**, 322; *Bull. soc. chim.* **13**, 321; *J. B.* **1895**, 155; *C.-B.* **1895**, I. 585). — 3. *Erhitzen mit verschiedenen Zusätzen bei gewöhnlichem oder verstärktem Druck.* — W. verwandelt das rote Sulfid nicht in grünes beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck, auch nicht bei vier- bis fünfstündigem Erhitzen in verschlossenem Rohr auf 140 bis 150°, MUCK (*Zeitschr. Chem.* [2] **6**, 6); auch nicht bei 48-stündigem Erhitzen mit viel W., wohl aber mit wenig (somit Wasserdampf) auf 305°, CLERMONT u. GUIOT. Eine konz. Lsg. von H_2S verwandelt das rote Sulfid nicht in grünes beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck, auch nicht bei vier- bis fünfstündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 140 bis 150°, MUCK, wohl aber bei 24-stündigem Erhitzen auf 220°. CLERMONT u. GUIOT. Wäßriges NH_3 verhält sich wie Wasser, MUCK; bei 20-stündigem Erhitzen damit (nicht aber mit NH_4Cl und gebranntem Kalk) auf 220° wird das rote Sulfid grün. CLERMONT u. GUIOT. Beim Erhitzen mit viel überschüssigem $(NH_4)_2S$ bei gewöhnlichem Druck oder bei 140 bis 150° in verschlossenem Rohr wird das rote Sulfid grün. Wird das rote Sulfid zuerst mit wenig, dann mit viel $(NH_4)_2S$ erhitzt, so färbt es sich nicht grün. MUCK. K_2S oder Na_2S verändern nicht bei gewöhnlichem, auch nicht, außer bei Zusatz von ein wenig $(NH_4)_2S$, bei verstärktem Druck; CLERMONT u. GUIOT. MEINECKE (*Z. angew. Chem.* **1**, (1888) 3) fällt ein MnO-Salz bei Gegenwart von NH_3 in der Siedehitze mit $(NH_4)_2S$ und kocht einige Minuten weiter. KSH färbt bei verstärktem Druck violett, CLERMONT u. GUIOT, Kaliumpolysulfid teilweise violett, MUCK, und der violett gefärbte Teil haftet am Glase. MUCK, CLERMONT u. GUIOT. Das rote Sulfid verändert sich beim Erhitzen auf 300° nicht mit wäßrigem $(NH_4)_2SO_4$, mit Ammoniumkarbonat oder -phosphat liefert es Manganokarbonat oder -phosphat, mit KCl (bei 200°) eine weißliche Verbindung. CLERMONT u. GUIOT.

Durch Erhitzen einer Lsg. von $MnSO_4$ mit einer solchen von $Na_2S_2O_3$ unter Druck auf 140 bis 200°; die Fällung ist nicht vollständig. NORTON (*Z. anorg. Chem.* **28**, (1901) 225). — Durch Schmelzen von Mn_3O_4 mit KCNS. Selten entsteht hierbei $K_2S,3MnS$. MILBAUER (*Z. anorg. Chem.* **42**, (1904) 439).

Dunkelgrünes kristallinisches Pulver, aus mikroskopischen vier- oder achtseitigen Tafeln bestehend. Das heller gefärbte enthält rotes Sulfid. MUCK. Spez. Gew. des durch Stehenlassen der roten Modifikation mit $(NH_4)_2S$ erhaltenen 3.74 bei 17°. ANTONY u. DONNINI (*Gazz. chim. ital.* **23**, 560;

J. B. **1893**, 536; *C.-B.* **1893**, II, 415). Widersteht in trockenem Zustande oder unter einer Flüssigkeit besser der Oxydation als das rote. Preßt man jedoch das feuchte Sulfid und zerreibt es, entweder sogleich oder nach ein bis zwei Stunden, so erwärmen sich 10 g auf etwa 60° unter Entwicklung von Wasserdampf [und Oxydation]. Verändert sich nicht bei starkem Erhitzen für sich im verschlossenen Rohr, auch nicht beim Erhitzen mit NH_3 oder Lsg. von H_2S auf 250°, nicht beim Gefrieren der Flüssigkeit, in welcher es verteilt ist, oder bei Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser. CLERMONT u. GUIOT. Löst sich bedeutend schwieriger in NH_4-Salzen oder Essigsäure als *β*) 1. MUCK. 100 ccm bei 12° gesättigter Lsg. von NH_4Cl lösen 0.088 g. CLERMONT u. GUIOT. — FRESENIUS betrachtete *β* 2) als wasserfrei. Nach MUCK ist es ein Oxysulfid, da es beim Erhitzen in CO_2 oder H Schwefeldampf entwickelt. [?]. In Wasserstoff bei 105° getrocknet ist es wasserfrei, da es beim Glühen im H_2S-Strome sein Gewicht nicht verändert. Im Vakuum getrocknet verliert es in trockenem H_2S-Strom 13.39% Wasser. (Rechn. für $3MnS,2H_2O$ = 12.28). CLERMONT u. GUIOT.

3. *Andere Modifikationen.* — Bei Fällung von Mn-Salzen mit einem Ueberschuß von NaSH entsteht wahrscheinlich intermediär eine „protomorphe" lösliche Modifikation des MnS. VILLIERS (*Compt. rend.* **120**, 97; *Bull. soc. chim.* [3] **13**, 171; *J. B.* **1895**, 155). — Nach OLSEN u. RAPALJE (*J. Americ. Chem. Soc.* **26**, 1615; *C.-B.* **1905**, I. 426), sollen drei verschiedene Modifikationen existieren: eine ziegelrote, eine grüne, welche wahrscheinlich komplexer ist, und eine graue, welche W. enthält. Die fleischfarbene Modifikation soll ein Gemisch der grauen und roten Form sein.

b) Mn_3S_4. — Entsteht beim Behandeln von Rhodonit, $MnSiO_3$, mit CS_2 bei Weißglut. Halb metallisch aussehende, leicht pulverisierbare M., welche im Gegensatz zu MnS schon durch W. in H_2S und Manganhydroxyd zersetzt wird. GAUTIER u. HALLOPEAU (*Compt. rend.* **108**, 806; *J. B.* **1889**, 340).

c) MnS_2. *Mangandisulfid.* — Natürlich als *Hauerit.* — Wie a, *α* (10) aber bei 160 bis 180° und Anwendung von Kaliumpolysulfid. SÉNARMONT. — Der Hauerit kristallisiert kubisch und zwar dyakisdodekaedrisch. Vorwiegend Oktaeder, manchmal kugelig, auch stengelig ausgebildet. *Dana's Syst.* 6. Aufl, 87. — Spez. Gew. 3.463. Härte 4. Metall- bis diamantglänzend, rötlichbraun bis bräunlichschwarz. — Das künstliche MnS_2 ist ziegelrot, amorph, an feuchter Luft wenig, an trockener nicht veränderlich. SÉNARMONT.

			SÉNARMONT.	PATERA.
Mn	55	46.22	46.10	42.97
2S	64	53.78	53.40	53.64
				Fe 1.30
				SiO_2 1.20
MnS_2	119	100.00	99.50	99.11

B. *Manganoxysulfid.* Mn_2OS, (MnO,MnS). — Man glüht $MnSO_4$ im H-Strom. ARFVEDSON, oder CO-Strom, STAMMER (*Pogg.* **82**, 136; *J. B.* **1851**, 308). 100 T. $MnSO_4$ liefern in Wasserstoff neben W, und SO_2 52.78 (Rechn. 52.32) T. Oxysulfid. Auch beim Glühen eines Manganoxydes mit S bleibt neben MnS diese Verbindung zurück (vgl. auch S. 281 oben). — Hellgrünes Pulver, heller als MnS. In der Kälte luftbeständig, fängt beim Erhitzen Feuer und verbrennt zu 96.27% (Rechn. 96.62) Manganomanganioxyd, doch ist zur Verjagung des Schwefels starke Hitze nötig. Wird im H_2S-Strome geglüht schnell zu W. und 109.34% MnS (Rechn. 110.13) zersetzt. Löst sich in Säuren unter Entwicklung von H_2S. ARFVEDSON.

C. *Manganosulfit.* a) *Basisches.* *α*) $5MnSO_3,2Mn(OH)_2$. 1. *Mit 8 Mol. H_2O.* — Man gibt bei Siedehitze normale Lsgg. von $MnSO_3$ und Na_2SO_3 zusammen, saugt nach kurzem Kochen ab und wäscht mit heißem W. aus. Rosafarbener Nd. SEUBERT u. ELTEN (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 81).

			Seubert u. Elten		
7Mn	383.6	38.58	38.14		
$5SO_2$	399.3	40.15	39.41	39.93	39.48
4(OH)	67.84	6.82			
$8H_2O$	143.68	14.45			
$5MnSO_3,2Mn(OH)_2,8H_2O$	994.42	100.00			

2. *Mit 11 Mol. H_2O.* — Dargestellt wie 1., jedoch aus $^1/_{10}$ n. Lsgg. Enthielt 37.29 SO_2, 36.38 Mn. Seubert u. Elten.

β) $2MnSO_3,Mn(OH)_2,2H_2O$. — Man gießt langsam eine heiße 3- bis 5 %ige Lsg. von Na_2SO_3 oder K_2SO_3 in einen großen Ueberschuß einer siedenden, 20 bis 25 %igen Lsg. von krist. $MnSO_4$ und kocht so lange, bis der voluminöse, weiße Nd. sich in einen schweren, rosafarbenen, kristallinischen Nd. verwandelt hat. Rhomboidale Prismen; zerfallen bei längerem Auswaschen, doch hält der Rückstand immer noch SO_2 zurück. Verliert bei 200° kein W., wohl aber bei heller Rotglut; geht durch Rösten in Mn_3O_4 über. Gorgeu (*Compt. rend.* **94**, (1882) 1425).

		Gorgeu
MnO	50.00	49.50
SO_2	37.40	37.80
H_2O	12.60	12.70 (Diff.)
$3MnO,2SO_2,3H_2O$	100.00	100.00

b) *Neutrales.* $MnSO_3$. — Bildet sich neben MnS_2O_6 und $MnSO_4$, wenn man aufgeschlämmtes MnO_2 unter Einleitung von SO_2 kocht: $2MnO_2 + 3H_2SO_3 = Mn_2(SO_3)_3 + 3H_2O + O$; $Mn_2(SO_3)_3 = MnSO_3 + MnS_2O_6$; $MnSO_3 + O = MnSO_4$. Meyer (*Ber.* **34**, (1901) 3606).

α) *Mit 1 Mol. H_2O.* — 1. Entsteht statt des Trihydrates, wenn man die Fällung (vgl. bei *γ*, 2) bei 100° vornimmt. Gorgeu (*Compt. rend.* **96**, (1883) 341). — 2. Man trägt Mangananilinsulfit, $MnH_2(SO_3)_2,2C_6H_5NH_2$ in kleinen Anteilen in kochendes W. ein. Denigès (*Bull. soc. chim.* [3] **7**, (1892) 571). — Rhombische Prismen. Sehr unbeständig in der Mutterlauge, besonders in der verdünnten und bei Gegenwart von überschüssigem SO_2; in reinem W. wandelt es sich in wenigen Minuten in das Trihydrat um. Von rosa Farbe, verliert sein W. bei 150°. Gorgeu.

β) *Mit 2.5 Mol. H_2O.* — 1. Man leitet durch in W. verteiltes $MnCO_3$ Schwefeldioxyd im Ueberschuß, John, und kocht, bis das normale Salz niederfällt, Berthier (*Ann. Chim. Phys.* [3] **7**, (1843) 78), oder stellt die gekochte Lsg. in verschlossenen Flaschen zur Abscheidung des Salzes hin, Muspratt (*Ann.* **50**, (1863) 280). — 2. Beim Vermischen von Manganoacetat und Na_2SO_3 scheidet sich das Salz allmählich ab. Rammelsberg (*Pogg.* **67**, (1846) 245). — 3. Wird auch aus saurer Lsg. durch Verdunsten oder Ausfällen mit A. erhalten, so daß ein saures Salz nicht zu existieren scheint. Röhrig (*J. prakt. Chem.* **37**, (1888) 243); vgl. auch b). — Weißes, John, rötlichweißes, Rammelsberg, kristallinisch-körniges Pulver, nach John geschmacklos, aber später widrig metallisch schmeckend, Muspratt. Luftbeständig, löst sich nicht oder nur schwierig in W., nicht in A., John, oder Ae., Muspratt, leicht in wäßrigem SO_2, Berthier, in Säuren unter Entwicklung SO_2. — Verliert bei 100° das W. ohne weitere Zersetzung, bei starkem Erhitzen SO_2, und hinterläßt einen dunkelbraunen, Mn_2O_3 enthaltenden Rückstand. Muspratt. In der Retorte werden W. und SO_2 entwickelt, es hinterbleibt ein grünlichbraunes Gemenge von MnS, Mn_2O_3 und $MnSO_4$. Rammelsberg.

			John.	Rammelsberg.	Röhrig.	
2MnO	142	39.44	40.20	38.86	39.18	39.10
$2SO_2$	128	35.47	—	—	35.50	35.52
$5H_2O$	90	25.07	—	—	25.32	25.38
$MnSO_3,2.5H_2O$	342	99.98			100.00	100.00

MUSPRATTS Analyse ergab, wohl infolge mangelhafter Methode, 42.03 Mn, 36.38 SO_2; Rechn. für $MnSO_3,2H_2O$: Mn 41.52, SO_2 37.43. GORGEU hält diese Salze für Gemische von Tri- und Monohydrat.

γ) *Mit 3 Mol. H_2O.* — 1. Aus äquimolekularen Lsgg. von $MnSO_4$ und Na_2SO_3 bei gewöhnlicher Temp. SEUBERT u. ELTEN (*Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 81), am besten bei Gegenwart von etwas Essigsäure, wobei die Kristallisation nach einer Stunde beginnt und nach 24 Stunden beendet ist. DENIGÈS (*Bull. soc. chim.* [3] **7**, (1892) 571). — 2. Man läßt eine Lsg. von $MnSO_3$ in konz. SO_2 über NaOH verdunsten, oder man fügt zu einer verdünnten Lsg. von viel überschüssigem $MnCl_2$ Alkalisulfit in kleinen Portionen und fährt mit dem Zusatz des letzteren auch nach Bildung eines Nd. fort. — Gut ausgebildete, monokline Prismen, heller rosa als das Monohydrat und bei niedrigerer Temp. W. verlierend. Löst sich in der Kälte in 10000 T., in der Hitze in 5000 T. W.; inLsgg. von Manganosalzen besonders in der Siedehitze etwas leichter lösl.; in mit CO_2 gesättigtem W. zu $^1/_{1000}$ lösl., in mit SO_2 gesättigtem zu 15 bis 17 %. Oxydiert sich langsam an trockener Luft, schneller an feuchter oder in lufthaltigem W., ganz besonders leicht in gepulverter Form. Bei Abwesenheit höherer Oxyde gibt es bei der Oxydation nur Sulfat, sonst auch Dithionat und freie H_2SO_4. Die Lsg. von Cl, Br oder J verwandelt es leicht in Sulfat. — Das in der Kälte ausgeschiedene Salz verändert sich nicht beim Kochen, trocken erhitzt verliert es sein W. bei 70°, oxydiert sich dann rascher und hinterläßt beim Rösten Mn_3O_4; bei Luftabschluß erhitzt gibt es MnO, $MnSO_4$ und MnS, während SO_2 entweicht, beim Erhitzen im H-Strom liefert es 87 T. MnO und 13 T. MnS. GORGEU (*Compt. rend.* **96**, (1883) 341).

			SEUBERT u. ELTEN	
MnO	54.8	29.06	29.38	29.51
SO_2	79.86	42.36	42.24	42.71
$3H_2O$	53.88	28.58		
$MnSO_3,3H_2O$	188.54	100.00		

c) *Saures.* — Ueber die wahrscheinliche Nichtexistenz vgl. bei b, β).

F. *Manganosulfat.* — Konz. H_2SO_4 löst das Metall sehr langsam, verd. H_2SO_4 sehr schnell. JOHN. Beim Erhitzen des Braunsteins mit konz. H_2SO_4 entsteht dieselbe Verbindung unter Sauerstoffentwicklung.

a) *Normales.* $MnSO_4$. — I. *Wasserfrei.* 1. Man erhitzt Braunstein, welcher zuvor durch Kochen mit verdünnter HNO_3 von $CaCO_3$ und $MgCO_3$ befreit wurde, mit gleichviel konz. H_2SO_4 und läßt die M. zuletzt eine Stunde lang glühen (wodurch das anfangs gebildete $Fe_2(SO_4)_3$ und $CuSO_4$ zerstört wird), löst das unzersetzt gebliebene $MnSO_4$ in W. auf und läßt kristallisieren. Sollte die Flüssigkeit noch Fe oder Cu enthalten, so schlägt man ersteres durch Digestion mit $MnCO_3$ nieder, filtriert, versetzt wieder mit etwas $MnCO_3$, leitet H_2S ein, welcher Kobalt (und Kupfer) fällt, MUCK (*Zeitschr. Chem.* **1869**, 626; *J. B.* **1869**, 895), und verjagt den H_2S. — 2. FISCHER glüht 1 T. Braunstein mit 4 T. Eisenvitriol, KLAUER 5 T. Braunstein mit 2 T. entwässertem Eisenvitriol und verfährt dann wie oben. — 3. Man glüht 10 T. feingepulverten Braunstein mit 4 T. Schwefel und 1 T. Holzkohle etwa zwei Stunden lang mäßig, erwärmt die zerriebene M. mit etwas verd. H_2SO_4, bis die Entwicklung von H_2S aufhört, zieht mit W. aus, verdampft das Filtrat unter Zusatz von etwas HNO_3 zur Oxydation des Eisens zur Trocknis, glüht schwach, zieht mit W. aus, welches etwas Fe_2O_3 und SiO_2 hinterläßt, behandelt das Filtrat mehrere Tage lang mit etwas $CaCO_3$ in der Kälte, um alles Eisen abzuscheiden, filtriert und dampft nach Beseitigung des sich bei der Konzentration abscheidenden $CaSO_4$ zur Kristallisation ein. BRUNNER (*Pogg.* **101**, 264; *J. B.* **1857**, 201). — In England wurde zur Darstellung eines eisenfreien Salzes Braunstein mit $^1/_{10}$ Steinkohlenpulver in einer Leuchtgasretorte geglüht, das MnO in H_2SO_4, zuletzt unter Zusatz von etwas HCl gelöst, zur Trockne verdampft, wieder in der Gasretorte geglüht und darauf eisenfreies $MnSO_4$ durch W. ausgezogen. GRAHAM-OTTO (*Lehrb.* **1889**, IV. 500). (Vgl. auch S. 220).

Die Kristalle hinterlassen beim Glühen, oder nach THORPE u. WATTS

(*J. Chem. Soc.* **37**, (1880) 113) schon beim Erhitzen auf 280° das trockene Salz als weiße zerreibliche M. von bitterlichem Metallgeschmack. — Spez. Gew. 3.386, Playfair, 3.1 Bödeker, 3.246 Petterson, 2.965 H. Schröder, 3.282 Thorpe u. Watts. Spez. Wärme 0.182. Pape (*J. prakt. Chem.* **91**, (1846) 304). — Es erträgt anfangende Rotglühhitze ohne Zersetzung; bei stärkerem Glühen zersetzt es sich, entwickelt O, SO_2 und SO_3 und hinterläßt Mn_3O_4. — Beim Glühen mit Kohle entwickelt es SO_2 nebst drei- bis viermal so viel CO_2 und CO, während eine Verbindung von MnO mit MnS hinterbleibt. Gay-Lussac. Beim Glühen in H, Arfvedson, oder CO, Stammer, hinterbleibt Manganoxysulfid (vgl. S. 278). Beim Glühen mit S im Wasserstoffstrome, H Rose, oder mit S allein bleibt MnS: $MnSO_4 + 2S = MnS + 2SO_2$. Violi (*Ber.* **10**, (1877) 293). — Das geglühte Salz absorbiert begierig Wasser und erhärtet damit; an der Luft zieht es drei Mol. W. an. Brandes. Unl. in flüssigem NH_3, Gore (*Proc. Roy. Soc.* **21**, (1873) 140); gibt mit gasförmigem NH_3 eine Verbindung (vgl. $MnSO_4,4NH_3$). Beim Erhitzen im NH_3-Strom hinterbleibt ein Rückstand, der aus etwa molekularen Mengen von MnO und MnS besteht, jedoch kein Nitrid enthält. Hodgkinson u. Trench (*Chem. News* **66**, 223; *J. B.* **1892**, 566). — Unl. in Aceton. Eidmann (*Dissert. Giessen*, **1899**). — Bildungswärme $Mn + O_2 + SO_2 = MnSO_4 + 178.79$ Kal. Thomsen.

	Wasserfrei		Turner.	Brandes.	Forchhammer.	v. Hauer.
MnO	71	47.02	47.33	47.7	45.62	46.96
SO_3	80	52.98	52.67	52.3	54.38	
$MnSO_4$	151	100.00	100.00	100.0	100.00	

II. *Hydrate des $MnSO_4$. Allgemeines.* — Das erste Wassermolekül wird mit einer Wärmeentwicklung von 5.99 Kal. gebunden, die folgenden mit einer solchen von 1.60 bis 2.20 Kal. Thomsen (*Thermochem. Unters.* III, 176). — Aus der gesättigten Lsg. scheidet sich unter —5° Heptahydrat ab, bei 2 bis 5° Hexahydrat, bei 10 bis 15° Pentahydrat, bei 18 bis 20° Tetrahydrat. Beim langsamen Erwärmen einer mit Hexahydratlsg. gesättigten Lsg. von 7° auf 35° kristallisiert das Trihydrat, beim Eindampfen auf dem Wasserbade das Dihydrat; das Monohydrat wird erhalten durch Fällen einer Lsg. von 70 % Sulfat in W. von 47° mit dem gleichen Vol. A. von 98 %. — Ungefähre Beständigkeitsgrenzen der Hydrate: Heptahydrat —10 bis —5°; Hexahydrat —5 bis 8°; Pentahydrat 8 bis 18°; Tetrahydrat 18 bis 30°; Trihydrat 30 bis 40°; Dihydrat 40 bis 57°; Monohydrat 57 bis 117°. Linebarger (*Americ. Chem. J.* **15**, 225; *J. B.* **1893**, 536). — Ueber die Existenzgebiete der verschiedenen Hydrate, ermittelt durch Analyse der gesättigten Lsgg. zwischen 100 und —10° Cottrell (*Journ. of Phys. Chem.* **4**, 637; *C.-B.* **1901**, I. 87); danach ist das Existenzgebiet des Tetrahydrats relativ klein, der Gleichgewichtspunkt zwischen Hepta- und Pentahydrat, Lsg. und Dampf liegt bei ca. 9°. Die Resultate sind z. T. nicht übereinstimmend mit denjenigen Linebarger's, wohl aber mit solchen von Richards u. Froprie (*Americ. Chem. J.* **26**, 75; *C.-B.* **1901**, II. 459), welche die Irrtümer Linebarger's auf einen W.-Gehalt des entwässerten Salzes zurückführen, welches nicht bei 180°, nicht einmal bei halbstündigem Erhitzen auf 350°, sondern erst bei fünf Minuten langem Erhitzen auf 450° völlig wasserfrei wird. — Schieber (*Monatsh.* **19**, (1880) 280) bestreitet die Existenz der Hydrate mit 2, 3 und 6 Mol. H_2O auf Grund von Versuchen über die Verwitterung der Hydrate und über die Wasserentziehung aus denselben durch Alkohol. — Dampftension nach Lescoeur (*Ann. Chim. Phys.* [7] **4**, (1895) 220):

bei 20°:	Gesätt. Lsg.	$MnSO_4,4.55H_2O$	$1.9H_2O$	$1.15H_2O$	$1.05H_2O$	$1H_2O$
mm:	11.3	11.5	11.2	10.8	3.9	3

bei 60°:	Gesätt. Lsg.	trockenes Salz	$MnSO_4,1H_2O$
mm:	162	159—150	28

Nach dem Erhitzen auf 160° zeigt der Rückstand keine wesentliche Dampftension. Lescoeur.

α) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Natürlich als *Szmikit.* — 1. Durch Trocknen von ε) an der Luft bei 194 bis 210°, GRAHAM (*Phil. Mag. J.* **6**, (1835) 420), bei 150°, wobei es 29.87 % W. verliert (Rechn. 29.88), PETTERSSON (*Nova Acta R. Soc. Scient. Upsal.* **1879**), bei 100°, THORPE u. WATTS. — 2. Fällt bei raschem Einkochen einer sauren Lsg. (auch einer neutralen, GRAHAM) als blaß rötlichgelbes Pulver nieder. KÜHN u. OHLMANN (*Schw.* **61**, 239). — Spez. Gew. 3.21, PLAYFAIR, 2.845, THORPE u. WATTS, 2.893, PETTERSSON. — Hydratationswärme 5.97 Kal. J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **17**, 165; **18**, 1; *J. B.* **1878**, 84, 88). — Beständig zwischen 57 und 117°. ETARD (*Compt. rend.* **106**, (1888) 208; vgl. auch oben LINEBARGER, SCHIEBER, LESCOEUR. — Der Szmikit bildet rötlichweiße, stalaktitische Knollen vom spez. Gew. 3.15. SCHRÖCKINGER (*Min. Mitteil.* **1877**, 115; *J. B.* **1877**, 1295).

				Kühn u.		*Szmikit.*	
			GRAHAM.	OHLMANN.	LESCOEUR.	SCHRAUFF.	DIETRICH.
MnO	71	42.01		41.23	41.88	41.78	41.61
SO_3	80	47.34		47.26	47.25	47.43	47.11
H_2O	18	10.65	10.51	11.51	10.35	10.92	11.19
$MnSO_4,H_2O$	169	100.00		100.00	99.48	100.13	99.91

SCHRAUF u. DIETRICH bei SCHRÖCKINGER.

β) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Scheidet sich beim Schmelzen von ζ) für sich oder beim Kochen desselben mit (absolutem, THORPE u. WATTS) A. aus. BRANDES. Vgl. ζ). — Trocknet man ε) bei 115° an der Luft, so enthält der Rückstand auf 1 Mol. $MnSO_4$ 1.09 Mol. H_2O; trocknet man es bei gewöhnlicher Temp. im Vakuum über konz. H_2SO_4, so bleiben auf 1 Mol. $MnSO_4$ 1.75 Mol. H_2O. GRAHAM. — Spez. Gew. 2.526, THORPE u. WATTS. — Lösungswärme 6.20 Kal. THOMSEN.

			BRANDES.	GRAHAM.	THORPE u. WATTS.
MnO	71	37.97			
SO_3	80	42.78			
$2H_2O$	36	19.25	19.1	20.88	19.20
$MnSO_4,2H_2O$	187	100.00			

γ) *Mit 3 Mol. H_2O.* — 1. Setzt sich aus der nicht zum Kochen erwärmten wssr. Lsg. in Kristallrinden ab, GRAHAM, und kristallisiert oft neben δ) in weißen, undurchsichtigen Rinden. BRANDES. — 2. Entsteht aus δ) im Vakuum über konz. H_2SO_4. BRANDES. — 3. Das wasserfreie Salz nimmt aus der Luft 3 Mol. W. auf. BRANDES. — Spez. Gew. 2.356, THORPE u. WATTS. — Lösungswärme 4.20 Kal. J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **18**, 1; *J. B.* **1878**, 88).

			BRANDES.		THORPE u. WATTS.
			(1)	(3)	(1)
MnO	71	34.63	37.75		
SO_3	80	39.03	38.71		
$3H_2O$	54	26.34	26.10	24.38	26.10
$MnSO_4,3H_2O$	205	100.00	99.56		

δ) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Kristallisiert beim Verdunsten der wssr. Lsg. an der Luft bei gelinder Wärme, und zwar nach REGNAULT zwischen 20 und 30°, nach MARIGNAC zwischen 30 und 40°. — Große blaßrote (vgl. III, 2, 235 f.), nach MARIGNAC (*Recherches* 38; *J. B.* **1855**, 380) monokline Kristalle. a : b : c = 0.8643 : 1 : 0.5871; β = 90°53'. SÉNARMONT. Beobachtete Formen: c{001}, b{010}, p{110}, m{210}, r{$\bar{2}$01}, q{011}, n{$\bar{2}$11}. Tafelig nach c. (110) : (1$\bar{1}$0) = *81°40'; (001) : ($\bar{1}$10) = *89°20'; (011) : (0$\bar{1}$1) = *60°50'; ($\bar{2}$11) : ($\bar{2}\bar{1}$1) = 38°38'. MARIGNAC (*Recherches* 38). — Spez. Gew. 2.092 KOPP, 2.107 bei 4° GERLACH (*Chem. Ind.* **9**, 241; *C.-B.* **1886**, 787; 2.261 TOPSÖE. Bezieht sich KOPP's Angabe auf ε? — Verwittert langsam an der Luft. MARIGNAC. Verliert bei gewöhnlicher Temp. an trockner Luft in 45 Tagen 26.8 % W., dann nicht mehr, bei 52° im trockenen Luftstrome 29.3, bei 99° 29.9, bei 196° 31.1, bei 241° 32.2 % W. ($4H_2O$ = 32.29). G. J. MULDER (*Scheikund. Verhandel. 3. Deel, 3. Stuck, Rotterdam* (**1864**, 135). Zerfällt beim Erhitzen unter geringem Knistern ohne Schmelzung zu einem weißen Pulver. Das gepulverte Salz verliert in kochendem absol. A. 1 Mol. W., in kaltem

A. oder kochendem Ae. nichts. BRANDES (*Pogg.* **20**, 556). — Lösungswärme 2.24 Kal. J. THOMSEN (*Ber.* **6**, 710; *J. B.* **1873**, 67; *J. prakt. Chem.* [2] **18**, 1; *J. B.* **1878**, 88).

			MITSCHERLICH.	BRANDES. Rot.	BRANDES. Farblos.	JOHN.	MARIGNAC.
MnO	71	31.84		31.61	31.14	31.00	
SO_3	80	35.87		34.61	34.14	33.66	
$4H_2O$	72	32.29	32	33.78	32.53	35.34	32.65
$MnSO_4,4H_2O$	223	100.00		100.00	97.81	100.00	

ε) *Mit 5 Mol. H_2O.* — Kristallisiert beim Verdunsten der Lsg. an der Luft zwischen 7 und 20°, REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* **76**, 200), bei freiwilligem Verdunsten bei 15 bis 20°, MARIGNAC (*Recherches* 39). — 2. Entsteht beim Stehenlassen von ζ) mit kaltem absol. A. BRANDES. — 3. Man fällt die gesättigte wssr. Lsg. mit A. von 95%. Die sich abscheidende sirupartige Flüssigkeit erstarrt bei ruhigem Stehen zu großen Kristallen, beim Schütteln zu einem Kristallmehl. E. CLASSEN (*Pharm. Rundschau* **5**, 35; *C.-B.* **1887**, 382). — MITSCHERLICH, REGNAULT. Im magnetischen Felde kristallisiert es in rhombischen Tafeln, deren längere Diagonale parallel N-S ist. MEYER (*Ber. Wiener Akad.* [IIa] **108**, 513; *Z. Kryst.* **35**, 207; *C.-B.* **1901**, II. 968). Triklin; a : b : c = 0.5449 : 1 : 0.5268 : α = 113°5′; β = 109°44′; γ = 94°0′. Beobachtete Formen: a{100}, b{010}, c{001}, p{110}, p′{1$\bar{1}$0}, r{$\bar{1}$01}, q{011}, k{0$\bar{3}$1}. Nadeln oder Blätter, MARIGNAC; Kristalle im Habitus solchen von Kupfervitriol ähnlich. (010) : (110) = *51°10′; (0$\bar{1}$0) : (1$\bar{1}$0) = *71°00′; (000) : (110) = 58°54′; (001) : (1$\bar{1}$0) = *81°30′; (001) : (010) = *63°50′; ($\bar{1}$00) : ($\bar{1}$01) = *61°52′. Unvollkommen spaltbar nach c. Isomorph mit Kupfervitriol. MARIGNAC (*Recherches* 39). Spez. Gew. 2.103, PETTERSSON, 2.103, THORPE u. WATTS. Spez. Wärme 0.338 PAPE (*J. prakt. Chem.* **91**, (1846) 304); 0.325 KOPP; Dissoziationsdruck: MÜLLER-ERZBACH (*Wiedem. Ann.* **26**, (1885) 421). Schmp. 54°, TILDEN. Lösungswärme s. FAVRE u. VALSON (*Compt. rend.* **73**, 1144; *J. B.* **1872**, 73): $MnSO_4 + 5H_2O = MnSO_4,5H_2O + 13.75$ Kal. J. THOMSEN (*Ber.* **6**, 710; *J. B.* **1873**, 67; *J. prakt. Chem.* [2] **17**, 165; **18**, 1; *J. B.* **1878**,8 4, 88).

			MITSCHERLICH.	BRANDES.	GRAHAM.	MARIGNAC.	
$MnSO_4$	151	62.66	61.54	62	62.48		
$5H_2O$	90	37.34	38.46	38	37.52	37.21	37.35
$MnSO_4,5H_2O$	241	100.00	100.00	100	100.00		

LESCOEUR fand 29.76 MnO, 32.96 SO_3.

ζ) *Mit 7 Mol. H_2O.* — Natürlich als *Mallardit.* — Kristallisiert aus der in der Kälte gesättigten Lsg. an der Luft bei —4 bis + 6°. BRANDES. REGNAULT. — Der Mallardit bildet kleine faserig kristallinische Massen, farblos und durchsichtig, doppelbrechend, wahrscheinlich monoklin, an der Luft bald zu ε) verwitternd. A. CARNOT (*Compt. rend.* **88**, (1879) 1268). — Das künstliche Salz bildet durchsichtige, sehr blaßrote Kristalle, BRANDES, von der Form des Eisenvitriols, REGNAULT. Feucht anzufühlen und zwischen den Fingern zerfließend; fast schon bei 19° schmelzend unter Ausscheidung von β). Verliert an der Luft zwischen 9 und 11° 4.9% W.; zwischen 12.5 und 15°, zu einer undurchsichtigen M. verwitternd, 18.6% (3 Mol. = 19.59). Verliert in kaltem absol. A. 2 Mol. W., in A. von 25° 3 Mol., wobei es erst weich, dann hart wird und endlich zu Kristallmehl zerfällt; in kochendem absol. A. verliert es 4 Mol. W. Kochender A. von 5.5% hinterläßt β), welches, in der Flüssigkeit erkaltend, das verlorene W. größtenteils wieder aufnimmt. Kalter Ae. entzieht kein Wasser. BRANDES.

			BRANDES.	JOHN.	CARNOT. Mallardit.
MnO	71	25.63	26.75		23.6
SO_3	80	28.88	28.34		29.0
$7H_2O$	126	45.49	45.00	45	44.5
$MnSO_4,7H_2O$	277	100.00	100.09		97.1

Der Mallardit enthält außerdem 0.7% CaO, 0.6 MgO, 1.6 Unlösliches.

η) *Wässrige Lösung.* — 1. T. trocknes Salz löst sich in 1.78 T. W. von 6.25° zu einer sirupdicken Flüssigkeit. 1 T. Tetrahydrat löst sich bei

	6.25°	10°	18.75°	37.5°	75°	101°
in	0.883	0.79	0.82	0.67	0.69	1.079 T. Wasser;

also nimmt die Löslichkeit bis zu 75° zu, dann wieder ab. BRANDES. 100 T. W. lösen (bei Anwendung von Tetrahydrat) bei

0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°	54°
55.4	58.2	61.1	63.8	66.3	68.5	70.4	71.9	73.1	74	74.8	75.3 T.

wasserfreies Salz. Von hier ab sinkt die Löslichkeit, aber zwischen 54 und 63° gelingt es schwierig gesättigte Lsgg. zu erhalten. Bei

63.5°	64° bis 83°	85°	90°	95°	100° lösen 100 T. Wasser.
61 3	61.5	61.3	60.3	57.9	52.9 T. wasserfreies Salz.

Bei 102 bis 102.9°, bei welcher Temp. die gesättigte Lsg. siedet (102.1°, BRANDES), lösen 100 T. W. 47.1 bis 47.7 T. wasserfreies Salz. G. J. MULDER (*Scheikund. Verhandel. 3. Deel, 3. Stuck. Rotterdam* **1864**, 135). Sie scheidet dabei Kristallrinden ab, die in der Kälte wieder verschwinden. BRANDES. — 100 T. der bei 11 bis 14° gesättigten Lsg. enthalten 37.5 T. wasserfreies Salz. v. HAUER (*J. prakt. Chem.* **103**, 114; *J. B.* **1868**, 36).

Von wasserfreiem Salz lösen sich in 100 T. W.

bei	120	132	141	146	155	170°
	67.18	63.16	41.18	38.83	26.49	16.15 T.

LINEBARGER (*Americ. Chem. J.* **15**, 225; *J. B.* **1893**, 537).

Löslichkeit nach LINEBARGER: Von $MnSO_4,H_2O$

T. Salz in 100 T. W.	84.98	86.10	84.33	82.73	79.13	75.63	71.27	70.14	69.78	68.81
Temp.	48	53	65	72	78	90	100	106	115	117°

Von $MnSO_4,2H_2O$:

T. Salz in 100 T. W.	68.88	75.31	77.63	80.07	83.16	86.27
Temp.	35	40	42	45	50	55°

Von $MnSO_4,3H_2O$:

T. Salz in 100 T. W.	54.68	60.56	63.41	65.12	66.85	67.38	68.31	70.63	71.89	72.81	73.12
Temp.	5	12	16	19	25	30	35	40	48	53	57°

Von $MnSO_4,4H_2O$:

T. Salz in 100 T. W.	57.88	61.78	64.01	67.12	69.93	72.33	74.67	78.81	79.63
Temp.	2.2	7.3	11	15	20	25	30	35.5	40°

T. Salz in 100 T. W.	83.06	84.33	86.16	88.19
Temp.	45	48	52	56°

Von $MnSO_4,5H_2O$:

T. Salz in 100 T. W.	58.05	62.41	64.22	66.83	68.05	72.33	75.16	78.63	79.16
Temp.	0	2.5	4	7	10	15	20	25	30°
T. Salz in 100 T. W.	80.88	82.04	83.91	84.63	85.27	86.16	86.95	88.89	89.08
Temp.	32	34	37	40	42	45	47.7	53	54°

Die bei 25° gesättigte Lsg. enthält in 100 T. W. 65.19 T. Salz. RICHARDS u. FROPRIE.

Von $MnSO_4.6H_2O$, LINEBARGER:

T. Salz in 100 T. W.	55.87	64.21	66.87	67.49	70.88	72.45	74.35
Temp.	—4	0	3	5	9	15	20°
T. Salz in 100 T. W.	75.38	76.24	77.02	77.23	78.41		
Temp.	25	30	34	35	38°		

Von $MnSO_4,7H_2O$, LINEBARGER:

T. Salz in 100 T. W.	50.17	50.43	51.62	53.53	54.78	56.62	59.91
Temp.	—10	—8	—5	0	5	7	10°
T. Salz in 100 T. W.	64.34	66.61	67.14	68.51	70.33	73.06	72.94
Temp.	15	20	25	35	45	54	58°

Der Gehalt der gesättigten Lsg. an $MnSO_4$ wird ausgedrückt durch die Formeln $^{+57}_{-8}C = 30.0 + 0.2828\,\theta$; $^{+150}_{+57}C = 48.0 + 0.4585\,\theta$, worin C $= \%$ $MnSO_4$, $\theta =$ Temp., gerechnet von dem unteren Gültigkeitswert der Formel ab. ETARD (*Compt. rend.* **106**, (1888) 208).

Spez. Gew. der Lsg. bei 15°:	1.0340	1.0690	1.1055	1.1435	1.1835	1.2255	1.2695	1.3135	1.3640
Bei Gehalt an $MnSO_4$:	5	10	15	20	25	30	35	40	45
Bei Gehalt an $MnSO_4,4H_2O$:	3.387	6 773	10.160	13.546	16.933	20.319	23.706	27.093	30.479

Gerlach (*Arch. Pharm.* [2] **128**, (1866) 202; *Dingl.* **181**, 129; *J. B.* **1866**, 129; auch Favre u. Valson (*Compt. rend.* **79**, 968, 1036; *J. B.* **1874**, 93). — Ueber die Gefrierpunktserniedrigung der Lösung s. Rüdorff (*Pogg.* **145**, 607; *J. B.* **1871**, 35). Ueber Diffusion der Lösung s. Marignac (*Ann. Chim. Phys.* [5] **2**, 546; *J. B.* **1874**, 40). Ueber thermoelektrische Eigenschaften derselben s. Gore (*Proc. Roy. Soc.* **27**, 513; *J. B.* **1878**, 135). Ueber Dissoziation: Tower (*Z. physik. Chem.* **18**, (1895) 17); Eine ½ n-Lsg. ist zu 0.02 % hydrolysiert. Chanoz (*Compt. rend.* **141**, 759; *C.-B.* **1906**, I. 172). Ueber Kapillarität: Valson *Compt. rend.* **74**, (1872) 103; Whatmaugh (*Z. physik Chem.* **39**, (1901) 129). Ueber spezif. Wärme: Marignac, Gore, Pagliani (*Beibl. Wiedem. Ann.* **6**, (1882) 16); in Lsgg. mit 4% $MnSO_4$ ist C = 0.9529, in solchen mit 19.4 $MnSO_4$ = 0.844. Die Molekularwärme für $MnSO_4 + nH_2O$ ist = 81 + 18 (n − 5) Pagliani.

Bei einem Gehalt von	27.5	56	87.5	121	150	T. $MnSO_4,4H_2O$ auf 100 T. W.
siedet die Lsg. bei	100.5	101	101.5	102	102.4°	

Gerlach (*Z. anal. Chem.* **26**, (1887) 413). — Elektromagnetisches Rotationsvermögen: Quincke (*Wiedem. Ann.* **24**, (1885) 606). Elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene: spezifische: 0.2317; molekulare: 1.9435. Wachsmuth (*Ann. Phys.* [2] **44**, 377; *J. B.* **1891**, 366). — Magnetisierbarkeit der Lsg., Jäger u. Meyer (*Ann. Phys.* **63**, 83; *J. B.* **1897**, 66). — Bezeichnet man die spezif. Viskosität der Lsg. mit z, die Molekularkonzentration mit x, so ist bei 25° $z = 1,3566^x$. Wagner (*Z. physik. Chem.* **5**, (1890) 31).

Leitfähigkeit der Lsg. bei 18° nach Klein (*Wiedem. Ann.* **27**, (1886) 151):

Prozentgehalt der Lsg.:	4.94	10	20	25	29.79	35.1
$\lambda 10^9$	1784	2949	4056	3984	3590	2809

Manganosulfat löst sich in 50 T. 55-prozentigem A., nicht in absolutem. Brandes (*Pogg.* **20**, 556). — 100 T. der bei 15° gesättigten Lsg. in A. von

	0	10	50	60 Gewichtsprozent	
enthalten	56.25	51.4	2.0	0.66 T. $MnSO_4,5H_2O$.	Schiff (*Ann.* **118**, (1861) 365).

Bei der Elektrolyse in verdünnter Lsg. entsteht am positiven Pol MnO_2, am negativen H; mit stärkeren Strömen erhält man am positiven Pol O und am negativen metallisches Mn (vgl. S. 236) Berthelot (*Compt. rend.* **93**, (1881) 757). Auch kann bei der Elektrolyse anodisch $Mn_2(SO_4)_3$, $Mn(OH)_3$ und Mn_2O_7 nebeneinander auftreten. Elbs (*Z. Elektrochem.* **7**, 260; *C.-B.* **1900**, II. 1225). — Digeriert man eine zehnfach-normale Lsg. mit $Mg(OH)_2$ auf dem Wasserbade, so werden 71.2% MnO ausgeschieden. Fink (*Ber.* **20**, (1887) 2106). — Die Lsg. wird durch Schwefel nicht verändert. Vortmann u. Padberg (*Ber.* **22**, (1889) 2642). Beim Erhitzen mit $Na_2S_2O_3$ unter Druck auf 140 bis 200° findet teilweise Umsetzung zu MnS statt. Norton (*Z. anorg. Chem.* **28**, (1901) 225).

b) *Saures.* $MnH_2(SO_4)_2$. — Wird aus der Lsg. des $MnSO_4$ in kochender konz. H_2SO_4 bei beginnender Abkühlung in wasserfreien, langen, asbestartigen, nicht schmelzbaren Prismen erhalten; H_2SO_4 von 1.6 spez. Gew. statt der konz. H_2SO_4 angewandt, liefert beim Erkalten dünne perlglänzende Blätter des wasserhaltigen Salzes. C. Schultz (*Dissert.*, *Berlin* **1868**, 27).

	Wasserfrei.		Schultz.
Mn	55	22.09	20.53
2H	2	0.80	0.96
$2SO_4$	192	77.11	79.05
$MnH_2(SO_4)_2$	249	100.00	100.54

	Wasserhaltig.		Schultz.
Mn	55	20.60	20.14
4H	4	1.50	1.54
$2SO_4$	192	71.91	72.46
O	16	5.99	
$MnH_2(SO_4)_2,H_2O$	267	100.00	

c) *Uebersaures.* $MnH_2(SO_4)_2,2H_2SO_4$. — Wird die Lsg., welche das wasserfreie saure Salz b) abgesetzt hat, auf unter 100° abgekühlt, so erscheinen kleine Kristallblätter mit 12.22 % Mn, 1.43 H, 86.08 SO_4. (Rechn. 12.16 % Mn, 1.35 H, 86.49 SO_4). Schultz.

freien. Löst sich in wenig verdünnter Schwefelsäure mit rosenroter Farbe. Alkalien zersetzen, und zwar gibt der gebildete Nd. an Ammoniumsalze eine erhebliche Menge Manganooxyd ab, daher das Salz **kein** Manganisalz ist. FREMY (*Compt. rend.* 82, 475, 1231; *J. B.* **1876**, 248).

			FREMY (Mittel)
2Mn	110	17.19	16.65
3O	48	7.50	7.65
$4SO_3$	320	50.00	49.65
$9H_2O$	162	25.31	24.05
$MnO,MnO_2,4SO_3,9H_2O$	640	100.00	98.00

K. *Mangandioxydsulfat.* a) *Basisches* MnO_2,SO_3. — 1. Die Lsg. von b) scheidet beim Stehen an der Luft oder besser beim Sättigen mit K_2SO_4 schwarzes Salz a) ab, das mit konz. H_2SO_4 wieder b) liefert. FREMY. — 2. Man elektrolysiert eine Lsg. von $MnSO_4$ in H_2SO_4 von 40 bis 60° Bé. und einer Temp. von 50 bis 60° unter Verwendung eines Diaphragmas mit einer Bleianode (oder unter Verwendung von Mangan oder Manganlegierungen, z. B. Ferromangan als Anode), bei hoher Stromdichte, bis das zuerst entstehende rote Manganisulfat wieder verschwunden ist und starke O-Entwicklung auftritt. — 3. Man oxydiert $MnSO_4$ oder $Mn_2(SO_4)_3$ in Lsg. von H_2SO_4 von 40 bis 60° Bé. mittels Permanganaten, PbO_2, Chloraten oder Chromaten. — 4. Man reduziert Permanganat in Lsg. von H_2SO_4 derselben Stärke mit SO_2 oder Ferrosalz, zweckmäßiger mit einer Lsg. von $MnSO_4$ in H_2SO_4. — Die Reaktion ist beendet, wenn die Reaktionsmasse eine sich nicht weiter verstärkende braunschwarze Farbe angenommen hat und völlige Löslichkeit in H_2SO_4 von 40° Bé. eingetreten ist. — Wird so entweder in Form von Lsg. erhalten oder als schwarzer fester Körper, in H_2SO_4 glatt mit tiefbrauner bis schwarzer Farbe lösl., jedoch bald zerfallend, wenn die H_2SO_4 nicht 40 bis 60° Bé. zeigt. Löst sich in Säure von 40° Bé. zu 15%, in solcher von 55° Bé. zu 4 bis 5%; die Lsg. kann, ohne daß Zersetzung, eintritt auf 60 bis 80° erwärmt werden, bei anhaltendem Kochen bildet sich unter Entweichen von O rotes $Mn_2(SO_4)_3$. Gießt man die schwefelsaure Lsg. in W., so entsteht zuerst eine braune Lsg., die plötzlich mißfarbig wird und nach $Mn(SO_4)_2 + 3H_2O = H_2MnO_3 + 2H_2SO_4$ zerfällt. Beim Eingießen der schwefelsauren Lsg. in noch stärkere H_2SO_4, z. B. von 66° Bé., oder in rauchende H_2SO_4 fällt $Mn_2(SO_4)_3$ als Nd. aus und es entwickelt sich gleichzeitig Sauerstoff. (*Bad. Anilin- und Sodafabr., D. R.-P.* 163813; *C.-B.* **1905**, II. 1398).

b) *Saures.* — Nur in Lsg. bekannt (vgl. auch a). — Versetzt man 100 T. $KMnO_4$ mit einem kalten Gemisch von 500 T. H_2SO_4 und 150 W. und läßt stehen, so zersetzt sich das anfangs als Oel abgeschiedene Mn_2O_7 allmählich unter Sauerstoffentwicklung. Nach einigen Tagen hört diese Gasentwicklung auf, die Flüssigkeit ist dann tief gelb, wird durch W. unter Abscheidung von Mangandioxydhydrat (vgl. III, 2, 254) zersetzt und enthält jetzt kein Mangan mehr. Die auf 1 At. Mangan in der Flüssigkeit enthaltene Sauerstoffmenge beträgt 2 At. Eine gleiche Flüssigkeit entsteht, aber weniger leicht, aus Mangandioxydhydrat und konz. H_2SO_4. FREMY.

L. *Manganothiosulfat, Manganohyposulfit.* $MnS_2O_3.5H_2O$. — Man verreibt Baryumthiosulfat mit einer konz. Lsg. von $MnSO_4$ im Verhältnis der Molekulargewichte, filtriert, versetzt mit einem Gemisch von A. und Ae. und läßt kristallisieren. — Die wssr. Lsg. zersetzt sich beim Kochen unter Abscheidung von MnS. VORTMANN u. PADBERG, (*Ber.* **22**, (1889) 2641). — Fällt man BaS_2O_3 durch $MnSO_4$ und läßt das Filtrat an der Luft oder über konz. H_2SO_4 verdunsten, so zerfällt das Salz fast völlig in niederfallenden S und $MnSO_4$. A. fällt aus dem Filtrat eine konzentriertere Lsg. RAMMELSBERG (*Pogg.* **56**, (1842) 305). — FOCK u. KLÜSS (*Ber.* **23**, (1890) 534), erhielten nach der Methode von VORTMANN u. PADBERG nur eine ölige, rötliche Flüssigkeit, die sich sowohl beim Verbleiben unter der Mutterlauge, als auch im Vakuum zersetzte, und zwar

in S und $MnSO_3$; das von RAMMELSBERG als Zersetzungsprodukt beobachtete $MnSO_4$ entsteht erst durch Oxydation des letzteren an der Luft. — 2. Frisch gefälltes, in W. verteiltes wasserhaltiges MnS löst sich beim Durchleiten von SO_2 unter Abscheidung von S zu demselben Salz. RAMMELSBERG. Vgl. GUEROUT bei Schwefelmangan (III, 2, 276).

	ber.	VORTMANN u. PADBERG. gef.
Mn	21.37	21.69
S_2O_3	43.61	43.86

M. *Manganodithionat.* MnS_2O_6. — 1. Man leitet SO_2 durch in W. verteiltes Braunsteinpulver. GAY-LUSSAC u. WELTER. BERZELIUS befreit den feingeriebenen Braunstein durch Kochen mit HNO_3 und Auswaschen vollständig von Manganihydroxyd, welches Sulfat bilden würde. Vgl. auch I. 2, Dithionsäure. — Ueber Dithionatbildung aus MnO_2 und SO_2 auch ANTONY (*Gazz. chim. ital.* **32**, I. 514; *C.-B.* **1902**, 496); MEYER (*Ber.* **34**, (1901) 3606; **35**, (1902) 3429). — Auch bei Anw. von eisenhaltigem Braunstein geht kein Eisen in Lsg., weshalb so eisenfreie Manganosalze erhalten werden können. DELFFS (*Zeitschr. Chem.* **1860**, 81; *J. B.* **1860**, 166). — 2. Sehr gute Ausbeuten erhält man auch bei Einwirkung von SO_2 auf hydratisches Mn_2O_3. CARPENTER (*J. Chem. Soc.* **81**, (1902) 1). — Das zugleich erzeugte $MnSO_4$ entfernt man entweder durch Abdampfen und Kristallisieren oder durch behutsamen Zusatz von Barytwasser, bis die Flüssigkeit $BaCl_2$ nicht mehr fällt, worauf MnS_2O_6 als zerfließliches Salz in der Flüssigkeit bleibt. GAY-LUSSAC u. WELTER. — 3. Man zersetzt BaS_2O_6 mit $MnSO_4$.

a) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Bei freiwilligem Verdunsten der Lsg. KRAUT (*Ann.* **118**, 98; *J. B.* **1861**, 118). Rhombisch. a : b : c = 0.4906 : 1 : 0.5562. Beobachtete Formen: c{001}, o{111}, p{120} (111) : (1$\bar{1}$1) = *40°24′; (111) : ($\bar{1}$11) = *89°28′. GUTHE. Habitus der Kristalle ähnlich wie beim $Na_2S_2O_6$. GUTHE. —

			KRAUT.	
MnO	71	26.39	25.02	55.73
SO_3	80	29.74	29.54	
SO_2	64	23.79	45.44	24.63
$3H_2O$	54	20.08		19.64
$MnS_2O_6,3H_2O$	269	100.00	100.00	100.00

KRAUT analysierte den von GUTHE gemessenen Kristall.

b) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Rosafarbene Kristalle, die an der Luft verwittern. Läßt bei schwachem Glühen die berechnete Menge $MnSO_4$ zurück. MARIGNAC. Triklin. a : b : c = 0.694 : 1 : 1.0307; α = 86°32′; β = 117°24′; γ = 95°4′. Beobachtete Formen: c{001}, b{010}, p{110}, p′{1$\bar{1}$0}, r{$\bar{1}$01}. Kristalle klein und schlecht ausgebildet. (0$\bar{1}$0) : (1$\bar{1}$0) = *55°30; (010) : (110) = *61°10′; (001) : (010) = *91°17′; (001) : ($\bar{1}$01) = *76°50′; (10$\bar{1}$) : (1$\bar{1}$0) = *50°40′. Spez. Gew. 1.757. TOPSÖE. Lösungswärme —1.93 Kal.; Bildungswärme Mn + O_2 + $2SO_2$ + $6H_2O$ = $MnS_2O_6,6H_2O$ + 188.60 Kal.; $Mn(OH)_2$ + $H_2S_2O_6$ = MnS_2O_6 (Lsg.) + 22.78 Kal. J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **17**, 165; *J. B.* **1878**, 84).

			MARIGNAC.	
$MnSO_4$	151	46.75	47.34	46.82
$SO_2,6H_2O$	172	53.25		
$MnS_2O_6,6H_2O$	323	100.00		

N. *Manganotetrathionat. Saures.* $H_2Mn(S_4O_6)_2$. — Man neutralisiert WACKENRODER'sche Flüssigkeit, ohne vorher den Schwefel abzuscheiden, mit $MnCO_3$, setzt zu der erhaltenen filtrierten Lsg. ein gleiches Vol. freier Säure, filtriert wieder und verdunstet im Vakuum. Blaßrotes, in W. leicht und ohne Zersetzung lösliches, sauer reagierendes, mit W. und A. etwas zerfließliches Kristallpulver. CURTIUS (*J. prakt. Chem.* [2] **24**, (1881) 239). Aus W. kleine, anisotrope Nadelbüschel, aus A. zart rosenrot gefärbte Täfelchen. CURTIUS u. HENKEL (*J. prakt. Chem.* **37**, (1888) 148). Kann unverändert aufbewahrt werden; zerfällt schon unter 100° unter Abspaltung von S, SO_2 und H_2S. CURTIUS.

			Curtius u. Henkel.
8S	256	50.69	50.20
12O	192	38.03	38.81
2H	2	0.39	0.55
Mn	55	10.89	10.44
$Mn(HS_4O_6)_2$	505	100.00	100.00

O. *Ammoniummanganosulfit.* $(NH_4)_2SO_3,MnSO_3$. — 1. Versetzt man eine Lsg. von $(NH_4)_2SO_3$ mit der Lsg. eines Manganosalzes in Anteilen und unter Umrühren, so fällt bald ein weißes Kristallpulver nieder, schwierig von beigemengtem $MnSO_3$ frei zu erhalten. Berglund (*Svafvelsyrlighetens Duppelsalter, Lund* **1873**, 8; *Bull. soc. chim.* [2] **21**, 213). — 2. Darstellung analog derjenigen des entsprechenden Manganokaliumsalzes (s. d.), doch erhält man besser ausgebildete Kristalle, wenn man auf dem Wasserbade eindampft. — Regelmäßige, rechteckige Platten, zuweilen gemischt mit sechsseitigen Prismen, die sich unter einem Winkel von 60° schneiden. Schön perlmutterglänzend, gegen Oxydation viel beständiger als das analoge K- oder Na-Salz, auch von kaltem Wasser wenig zerlegbar. Bei Luftabschluß erhitzt liefert es anfangs etwas NH_3, dann viel Bisulfit, schließlich SO_2 und hinterläßt MnO neben etwas MnS. Gorgeu (*Compt. rend.* **96**, (1883) 377).

			Berglund (Mittel).
$(NH_4)_2O$	52	20.72	19.83
MnO	71	28.29	29.57
$2SO_2$	128	50.99	50.20
$(NH_4)_2SO_3,MnSO_3$	251	100.00	99.60

P. *Hydrazinmanganosulfat.* $(N_2H_5)_2SO_4,MnSO_4$. — Man versetzt eine konz. Lsg. von $MnSO_4$ mit $(N_2H_5)_2SO_4$ und dampft ein. Bildet getrocknet ein weißes, kristallinisches Pulver, mit sehr schwachem rötlichen Schimmer. Noch bei 100° an der Luft beständig. Löst sich bei 18° in 60 T. Wasser. Die Reaktionen entsprechen den Einzelbestandteilen. Curtius u. Schrader (*J. prakt. Chem.* [2] **50**, (1894) 329).

			Curtius u. Schrader.
		Berechnet.	Gefunden.
Mn	55	17.58	17.77
4N	56	17.89	17.88
2S	64	20.44	20.62

Q. *Manganosulfat-Ammoniak.* $MnSO_4,4NH_3$. — 100 T. wasserfreies $MnSO_4$ absorbieren sehr langsam 43.68 (Rechn. 45.03) trockenes NH_3, zu einem weißen Pulver zerfallend. Dasselbe, in zugeschmolzener Glasröhre aufbewahrt, wird nach längerer Zeit bräunlich weiß; an der Luft verliert es das NH_3, völlig beim Glühen. Scheidet beim Auflösen in W. Manganohydroxyd ab. H. Rose (*Pogg.* **20**, (1830) 148).

R. *Ammoniummanganosulfat.* a) *Basisches.* $(NH_4)_2SO_4,3MnO,2SO_3,3H_2O$. — Man tropft zu einer 20 %igen Lsg. von $MnSO_4$, welche die äquivalente Menge $(NH_4)_2SO_4$ enthält, bei 80° so lange NH_3, bis der entstehende Nd. sich nicht mehr auflöst, filtriert und läßt erkalten. Scheinbar rhombische Prismen mit Winkel von ca. 106°, perlmutter- oder seideglänzend, schwach rosafarben, an trockener Luft nicht veränderlich. Verliert sein W. bei 180°, läßt bei dunkler Rotglut einen völlig löslichen Rückstand von $MnSO_4$. W. löst anfangs und scheidet dann $Mn(OH)_2$ ab. HCl löst ohne Färbung oder Cl-Entwicklung. Gorgeu (*Compt. rend.* **95**, (1882) 82).

		Gorgeu.
SO_3	42.90	43.50
MnO	38.10	37.80
$(NH_4)_2O$	6.10	6.00
H_2O	12.90	12.70 (Diff.)
$(NH_4)_2SO_4,3MnO,2SO_3,3H_2O$	100.00	100.00

b) *Neutrales.* α) $(NH_4)_2SO_4,MnSO_4,6H_2O$. — 1. Durch Vermischen der Einzelsalze und Abdampfen zur Kristallisation. JOHN. — 2. Durch Umkristallisieren von β) aus Wasser. LEPIERRE (*Bull. soc. chim.* [3] **13**, (1895) 594). Auch mit NH_4Cl liefert $MnSO_4$ diese Kristalle, während in der Mutterlauge Ammonium-Manganochlorid bleibt. A. VOGEL (*J. prakt. Chem.* **1**, (1834) 195). — Blaß rosenrote, durchsichtige, monokline Kristalle, nach MITSCHERLICH von der Form der Ammonium-Magnesiumsulfate. a : b : c = 0.736 : 1 : 0.497. $\beta = 107^\circ 2'$. Beobachtete Formen: a{100}, b{010}, c{001}, p{110}, q{011}, r{$\bar{2}$01}, o{111}, o'{$\bar{1}$11}. Prismatisch nach der Vertikalzone mit herrschendem c und r. $(110):(1\bar{1}0) = 70^\circ 16'$; $(001):(100) = 72^\circ 58'$; $(100):(20\bar{1}) = 42^\circ 6'$; $(111):(1\bar{1}1) = 37^\circ 20'$; $(\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1) = 49^\circ 33'$. MOORMANN u. ROTTER (*Wien. Ak. Ber.* **34**). Spez. Gew. 1.825, H. SCHRÖDER. — Verliert bei 75 bis 87° einen Teil des Kristallwassers, beim Glühen die Gesamtmenge und das $(NH_4)_2SO_4$. A. VOGEL. Leicht in W. lösl., in feuchter Luft zerfließlich. JOHN. In 1 l W. lösen sich bei Sättigung in der Siedehitze 351 g entspr. 1.321 Gramm-Mol. LOCKE (*Am. Chem. J.* **27**, (1902) 459). — Bei Luftabschluß nicht durch NH_3 fällbar.

		LEPIERRE.
$2SO_4$	49.1	49.4
Mn	14.0	14.0
$6H_2O$	27.6	27.8
$2(NH_4)$	9.2	9.1
$MnSO_4,(NH_4)_2SO_4,6H_2O$	99.9	100.3

β) $(NH_4)_2SO_4,2MnSO_4$. — Man schmilzt ungefähr gleiche Gewichtsteile $(NH_4)HSO_4$ und krist. $MnSO_4$ zusammen; nachdem bei 200° das Kristallwasser entwichen ist, erhält man bei 250° große Kristalle, die man nach Abgießen des überschüssigen $(NH_4)HSO_4$ mit kochendem A. von 70 % auswäscht. — Auch bei Anwendung von $(NH_4)_2SO_4$ erhältlich, dann jedoch schwieriger zu reinigen. Ferner kann man die geschmolzene M. erst mit konz. H_2SO_4 behandeln, darauf mit A. ausziehen. Kristallisiert im regulären System, meist in weißen Tetraedern. Spez. Gew. bei 14° 2.56. Löst sich in W., beim Verdunsten der Lsg. hinterbleibt α). Beim Erhitzen auf 350° bleibt $MnSO_4$ zurück. LEPIERRE (*Bull. soc. chim.* [3] **13**, (1895) 594; *Compt. rend.* **120**, 924).

		LEPIERRE.
$3SO_4$	66.3	66.0
2Mn	25.4	25.9
$2(NH_4)$	8.2	8.1
$(NH_4)_2SO_4,2MnSO_4$	99.9	100.0

S. *Ammoniummanganisulfat.* $(NH_4)_2SO_4,Mn_2(SO_4)_3$. a) Wasserfrei. — Man schmilzt zuerst $MnSO_4$ und $(NH_4)HSO_4$ zusammen, wie zur Darstellung von R, b, β). Sobald sich dieses Salz gebildet hat, fügt man allmählich eine Mischung gleicher Teile reiner, konz. H_2SO_4 und HNO_3 hinzu, welche zunächst violette Färbung, darauf Abscheidung braunvioletter, hexagonaler Kristalle hervorruft. Darauf unterbricht man das Erhitzen, filtriert noch heiß an der Pumpe ab, wäscht zuerst mit 100° heißer konz. H_2SO_4, darauf mit Eisessig, schließlich mit Ae. aus. — Das Salz zeigt sämtliche Rkk. der Manganisalze, zersetzt sich u. a. mit W. unter Abscheidung eines braunen Nd., ist unl. in Ae., C_6H_6, konz. H_2SO_4, lösl. in H_2SO_4, welche mit dem gleichen Volumen W. verdünnt ist mit violetter Farbe, die sich beim Erhitzen verändert. Spez. Gew. 2.40 bei 11°. LEPIERRE (*Bull. soc. chim.* [3] **13**, (1895) 596; *Compt. rend.* **120**, 924).

		LEPIERRE.
$4SO_4$	72.5	72.3
2Mn	20.7	20.9
$2(NH_4)$	6.8	6.7
$(NH_4)_2SO_4,Mn_2(SO_4)_3$	100.0	99.9

b) *Mit 24 Mol. H_2O.* (*Ammoniummanganalaun*). — 1. Man erhitzt Braunsteinpulver gelinde mit konz. H_2SO_4, versetzt die rote Lsg. mit $(NH_4)_2SO_4$ und läßt kristallisieren. MITSCHERLICH. Nach MITSCHERLICH's Methode erhielt CHRISTENSEN allerdings auch ein Manganiammoniumsulfat, welches jedoch nur 4 bis 5 Mol. H_2O enthielt. — 2. — 1.32 g $(NH_4)_2SO_4$ werden in 30 ccm einer Mischung von 1 Vol. konz. H_2SO_4 und 3 Vol. H_2O gelöst, diese Lsg. bei gewöhnlicher Temp. zu 5.36 gepulvertem Manganiacetat gesetzt und mit CO_2 und Ae. gekühlt, bis sich ein korallenroter Nd. ausgeschieden hat. Dieser zerfließt beim Abpressen auf einer Porzellanplatte bei gewöhnlicher Temp., kann aber von der Mutterlauge getrennt werden, wenn er in einem „Kühlkasten" ca. eine Stunde auf einer Thonplatte aufbewahrt wird, wobei die Temp. nicht unter $-30°$ gehen soll, da sich sonst ein kristallisiertes Schwefelsäurehydrat beimengt. Schmilzt bei gewöhnlicher Temp. in seinem Kristallwasser zu einer fast schwarzen Flüssigkeit. CHRISTENSEN (*Z. anorg. Chem.* **27**, (1901) 336). — Dunkelrote, regelmäßige Oktaeder, nur aus sehr saurer Flüssigkeit kristallisierend, beim Auflösen in W. sich unter Abscheidung von Manganioxyd zersetzend. MITSCHERLICH.

	Berechnet.	CHRISTENSEN. Gefunden.
Mn	11.44	11.32
disp. O	1.66	1.56

T. *Ammoniummanganodithionat.* $9(NH_4)_2S_2O_6,2MnS_2O_6,16^1/_2H_2O$. — Aus den gemischten Lsgg. der Komponenten kristallisiert zuerst $(NH_4)_2S_2O_6$, später bilden sich Kristalle von der Form des reinen Manganosalzes, schließlich diese Verb. in ziemlich großen, schwach rötlich gefärbten Kristallen, isomorph mit dem entsprechenden Zn-Salz. KLÜSS (*Ann.* **246**, (1888) 300). Monoklin; a : b : c = 2.1289 : 1 : 1.2173; β = 91°19'. Beobachtete Formen: a {100}, b {010}, m {110}, s {101}, r {$\bar{1}$01}, p {111}, o {$\bar{1}$11}. Meist nach der b-Achse verlängert. (110) : (010) = *25°10'; (100) : ($\bar{1}$01) = *61°14'; (100) : (101) = *59°15'; (010) : (111) = 43°42'. A. FOCK (*Z. Kryst.* **14**, (1888) 359).

	Berechnet.	KLÜSS. Gefunden.
MnO	5.70	5.63
$(NH_4)_2O$	18.63	18.41

U. *Manganoamidosulfonat.* $Mn(SO_3.NH_2)_2,3H_2O$. — Aus dem Baryumsalz und Manganosulfat. — Rosenrote Kristallmasse, in W. sll. BERGLUND (*Lunds Univers. Årsskr.* **13**; *Bull. soc. chim.* [2] **29**, 425).

			BERGLUND.
Mn	55	18 27	17.51
$2SO_3NH_2$	192	63.79	
$3H_2O$	54	18.27	
$Mn(SO_3NH_2)_2$	301	100.0 0	

V. *Manganosulfat-Hydroxylamin.* $MnSO_4,NH_2OH,2H_2O$. — Wird erhalten wie die analoge Co-Verbindung. Weißes, in W. unl. Pulver. FELDT (*Ber.* **27**, (1894) 405).

		FELDT.	
Mn	24.97	25.23	24.53
SO_4	43.67	43.96	44.58
NH_2OH	15 02	16.78	15 62
H_2O (inkl. H_2O aus NO_2OH)	28.65	29.25	28.93

Mangan und Selen.

A. *Manganoselenid.* MnSe. a) *Wasserfrei.* — 1. Man läßt Dämpfe von Se auf zur Rotglut erhitztes Mn wirken, FABRE, *Thèse* 1886). —

2. Man leitet bei dunkler Rotglut einen Strom von N und H_2Se über getrocknetes $MnCl_2$. FONCEZ-DIACON (*Compt. rend.* **130** b, (1900) 1025). — 3. Man erhitzt 1 Mol. $MnSeO_4$ mit 4 At. Zuckerkohle zehn Minuten im elektrischen Ofen mit 80 Volt und 140 Amp. FONCEZ-DIACON. — 4. Man fällt eine Lsg. von MnO-Salz mit H_2Se. FABRE, FONCEZ-DIACON. — 5. Man läßt eine schwach angesäuerte Lsg. eines MnO-Salzes, die mit H_2Se gesättigt ist, unter Luftabschluß verdunsten. FONCEZ-DIACON. — Nach 1) resp. 2) glänzende schwarze M., innen aus grauen Nadeln bestehend, nach 3) metallischer, grauer Regulus, deutlich kristallinisch, sich sehr leicht in drei rechtwinkligen Richtungen spaltend und dabei durchscheinende graue Blättchen liefernd, die keine Doppelbrechung zeigen. Nach 4) orangegelb, jedoch durch Beimengungen rötlich grau gefärbt. Nach 5) schöne, rein kubische Kristalle, grauschwarz, undurchsichtig, von bläulichem Reflex. — Spez. Gew. nach 2) dargestellt 5.59 bei 15°. — Sehr beständig im elektrischen Ofen; die amorphe Form verwandelt sich in ihm in die kristallinische. Leicht angreifbar von verdünnten Säuren; HCl entwickelt H_2Se. Verbrennt in Cl-Gas zu $MnCl_2$ und $SeCl_2$; wird bei Rotglut durch O völlig oxydiert, wird durch kochendes Wasser leicht verändert, wird gepulvert durch mit HCl angesäuertes H_2O_2 in $MnSeO_4$ übergeführt. FONCEZ-DIACON. — Bildungswärme des kristallisierten Salzes: 31.14 Kal., der amorphen: 27.50 Kal. FABRE.

b) *Wasserhaltig.* — Die Manganosalze geben mit Alkaliseleniden einen blaßroten Nd., der an der Luft durch Zersetzung des H_2Se dunkler rot wird. BERZELIUS. Vgl. REEB (*J. Pharm.* [4] **9**, 173; *J. B.* **1869**, 216).

B. *Manganoxyselenid.* — Man erhitzt $MnSeO_4$ bei Rotglut im H-Strom. Es sublimiert SeO_2 und das Oxyselenid hinterbleibt gemischt mit MnSe. Grünliche, zerreibliche M.; entwickelt mit HCl Schwefelwasserstoff. Verbrennt in O zu Mn_3O_4 und SeO_2. FONCEZ-DIACON (*Compt. rend.* **130** b, (1900) 1026).

C. *Manganoselenit.* a) *Normales.* $MnSeO_3$. α) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Aus neutralem $MnSO_4$ fällt neutrales K_2SeO_3 einen weißen, voluminösen, amorphen Nd., der sich unter der Flüssigkeit allmählich unter Volumverminderung in schwach gelblichrote, vierseitige Tafeln verwandelt. NILSON (*N. Acta R. Soc. Upsal.* **1875**; *J. B.* **1874**, 208; **1875**, 163).

			NILSON (Mittel).
MnO	71	35.5	35.50
SeO_2	111	55.5	54.35
H_2O	18	9.0	
$MnSeO_3,H_2O$	200	100.0	

β) *Mit 2 Mol. H_2O.* — 1. Durch Behandlung von $MnCO_3$ mit seleniger Säure. MUSPRATT (*Ann.* **70**, 274; *J. B.* **1849**, 251). — 2. Aus $MnSO_4$ und $KHSeO_3$ scheidet sich in der Kälte ein farbloser, amorpher Nd. ab, der bei gewöhnlicher Temp. allmählich, beim Erhitzen mit der Flüssigkeit sofort kristallinisch wird. NILSON. — Weißes, zartes Pulver, BERZELIUS [der es wahrscheinlich nach (1) darstellte], weiß, sandig, MUSPRATT; schwach rötlichgelbe, mikroskopische Kristalle, wahrscheinlich monokline Kombinationen. NILSON. — Schmilzt leicht; zersetzt sich beim Schmelzen nur bei Luftzutritt, wobei sich das Mangan höher oxydiert und SeO_2 entweicht. Greift beim Schmelzen Glas an und macht es noch schneller blasig als das Calcium- und Magnesiumsalz. BERZELIUS. Dabei wird das Glas nicht durch das Mangan gefärbt. NILSON. Löst sich nicht in Wasser, BERZELIUS; in kalter HCl ohne Farbe, in heißer mit blaßroter Farbe. MUSPRATT.

			Muspratt. (1)	Nilson. (2) (Mittel).
MnO	71	32.57		33.10
SeO_2	111	50.91	50.00	50.30
$2H_2O$	36	16.52		
$MnSeO_3,2H_2O$	218	100.00		

b) *Saures.* $MnO,2SeO_2$. α) *Wasserfrei.* — 1. Das Salz a, β) verwandelt sich beim Erhitzen mit 1 Mol. SeO_2 und etwas W. in einen schön rosenroten, schweren Nd. Nilson. — 2. Beim Lösen von a, β) in 3 Mol. SeO_2 und freiwilligem Verdunsten entsteht dasselbe Salz. Demnach scheint ein vierfach-saures Salz nicht existenzfähig. Nilson. — Kristallinisch. Berzelius. Nach (1) mikroskopische, schiefe vierseitige Tafeln. Nilson. — Verliert, in verschlossenen Gefäßen erhitzt, das zweite Mol. Säure. Berzelius.

			Nilson (Mittel). (1)	(2)
MnO	71	24.23	24.81	23.66
$2SeO_2$	222	75.77	74.03	74.42
$MnSe_2O_5$	293	100.00	98.84	98.08

β) *Mit* ½ *Mol.* H_2O. — Eine Lsg. von $MnCO_3$ in einer sehr konz. Lsg. von SeO_2 wird im zugeschmolzenen Rohr auf 20° erhitzt. Es setzt sich ein grobkristallinisches Pulver ab, aus unregelmäßigen, prismatischen, scheinbar monoklinen Kristallen bestehend. Wird von W. nicht verändert, von verd. Säuren leicht gelöst. Beim Erhitzen verliert es erst nach dem Schmelzen W. und SeO_2 und hinterläßt Manganoxyd. Boutzoureano (*Ann. Chim. Phys.* [6] **18**, (1889) 316; auch *Bull. soc. chim.* [2] **48**, (1887) 209).

		Boutzoureano.	
MnO	23.48	24.04	23.64
SeO_2	73.56	73.24	73.15
H_2O	2.96	2.72	2.78
$MnO,2SeO_2,\frac{1}{2}H_2O$	100.00	100.00	99.57

γ) *Mit 5 Mol.* H_2O. — Man sättigt eine sehr konz. Lsg. von SeO_2 bei 0 bis 8° mit $MgCO_3$. Die schön granatrote Flüssigkeit gibt beim Verdunsten an der Luft oder im Vakuum bei niederer Temp. schöne bernsteingelbe Kristalle, an der Luft etwas dunkler werdend. Verliert schon bei 15° W. und zerfällt zu weißem Pulver; wird durch heißes W. unter Bildung von neutralem Selenit zersetzt. Boutzoureano.

		Boutzoureano.
MnO	18.47	18.36
SeO_2	58.11	57.98
H_2O	23.42	23.12
$MnO,2SeO_2,5H_2O$	100.00	99.46

Verliert bei 100° 19% seines Gewichts. Boutzoureano.

D. *Manganiselenit.* a) $Mn_2O_3,2SeO_2$. — 1. Man erhitzt im zugeschmolzenen Rohr 1 Aeq. hydratisches MnO_2, dargestellt durch Fällen von $KMnO_4$ mit $MnCl_2$, mit 2 Mol. SeO_2 sechs Stunden lang auf 140°. Bei Anwendung von natürlichem Braunstein oder bei niedrigerer Temp. ist die Umsetzung unvollständig. — 2. Man erhitzt c) vier Stunden lang mit W. im zugeschmolzenen Rohr auf 140°. — Kleine, grüne Prismen, lösl. in HCl unter Cl-Entwicklung, zersetzlich in SO_2 unter Abscheidung von Se, in Alkalien unter Abscheidung von Mn_2O_3. Unl. in W., HNO_3 und H_2SO_4. Verliert bei 600° kein SeO_2. Laugier (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1508; *Bull. soc. chim.* [2] **47**, 915).

		Laugier.	
Mn_2O_3	41.535	41.425	41.502
$2SeO_2$	58.465	38.381	38.395
$Mn_2O_3,2SeO_2$	100.00	99.806	99.897

b) $Mn_2O_3,3SeO_2,5H_2O$. — Man läßt a) einen Monat lang in einer Lsg. von überschüssiger seleniger Säure stehen. — Rot, wohlkristallisiert. Eigenschaften ähnlich wie die von a) und c). Verliert das W. bei 200°, geht bei 600° in a) über. Laugier.

		Laugier.
Mn_2O_3	27.016	27.120
$3SeO_2$	56.374	56.065
$5H_2O$	16.610	16.625
$Mn_2O_3,3SeO_2,5H_2O$	100.000	99.810

c) $Mn_2O_3,4SeO_2$. — Wird dargestellt wie a), jedoch aus 1 Mol. Mangandioxydhydrat und 6 Mol. SeO_2. Die anfangs entstehende braune Lsg. zersetzt sich beim Stehen, vollständig erst beim Erhitzen auf 140° unter Abscheidung eines orangegelben bis -roten Körpers. Unl. in W., in kalter konz. HNO_3 und H_2SO_4; sind diese Säuren mit dem dreifachen Vol. W. verdünnt, so greifen sie auch beim Kochen nicht an. SO_2 löst und fällt dann Se; HCl greift leicht an unter Cl-Entwickelung, Alkalien zerlegen unter Abscheidung von Mn_2O_3. Geht bei 600° in ein rosafarbenes Pulver über, welches aus $MnSeO_4$ besteht und daher in W. löslich ist. Laugier (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1508; *Bull. soc. chim.* [2] **47**, 915).

		Laugier.	
Mn_2O_3	26.211	26.220	26.192
$4SeO_2$	73.789	73.780	73.732
$Mn_2O_3,4SeO_2$	100.000	99.980	99.924

E. *Manganoselenat.* $MnSeO_4$. a) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Kristallisiert bei 50 bis 60°. Während des Verdunstens scheidet sich immer etwas braunes Manganohydroxyd in der aus kammförmig gelagerten, undeutlichen Kristallen bestehenden Salzkruste ab. Bisweilen kleine verfilzte Nadeln, meist luftbeständige, rhombische Tafeln, mit dem entsprechenden Kadmiumsalz (IV, 1, 132) isomorph. Rhombisch; a : b c = 0.9959 : 1 : 0.8849. Beobachtete Formen: b {010}, r {101}, o {111}. $(11\bar{1}):(1\bar{1}1)$ = 66°58'; $(111):(\bar{1}11)$ = *67°17'; $(101):(\bar{1}01)$ = 83°00'. Topsöe. Spez. Gew. 2.949 Topsöe, 3.006 Pettersson. — Ll. in W. Topsöe (*Selens. Salte, Kopenhagen* **1870**, 19). — Bildung des wasserfreien Salzes, s. unter D, c).

b) *Mit 5 Mol. H_2O.* — Kristallisiert über 5° (bei gewöhnlicher Temp., Topsöe). Isomorph mit dem entsprechenden Sulfat. Mitscherlich (*Pogg.* **11**, (1827) 330). — Blaßrote, durchsichtige, spröde und luftbeständige trikline Kombinationen. a : b : c : = 0.5552 : 1 : 0.5393. α = 113°11'; β = 109°35'; γ = 92°58'. Beobachtete Formen: a {100}, b {010}, c {001}, p {110}, p' $\{1\bar{1}0\}$, q {011}, k $\{0\bar{1}3\}$, r $\{\bar{1}01\}$. Oft tafelig nach a. (100) : (110) = *26°23'; (010) : (110) = *51°22'; (001) : (110) = *59°27'; (110) : (011) = *50°45'; $(1\bar{1}0):(011)$ = *88°12'. Topsöe. 21. Ohne deutliche Spaltbarkeit. Topsöe. Spez. Gew. 2.334 Topsöe, 2.388 Pettersson. Ll. in W. Die Lsg. zersetzt sich beim Stehen und besonders beim Erwärmen unter Abscheidung von etwas Manganohydroxyd. Topsöe.

F. *Ammonium-Manganoselenat.* $(NH_4)_2SeO_4,MnSeO_4.6H_2O$. — Kristallisiert bei höherer oder niederer Temp. in ziemlich großen, blaßroten, undurchsichtigen Kristallen, mit dem analogen Sulfat (S. 290) isomorph. Monoklin; a : b : c = 0.7416 : 1 : 1.4979; β = 106°14'. Beobachtete Formen: c {001}, b {010}, m {110}, q {011}, r {201}, o $\{\bar{1}11\}$, n $\{\bar{1}21\}$. Tafelig nach c. $(110):(1\bar{1}0)$ = *70°54'; (001) : (011) = *25°33'; (110) : (001) = *76°50'; (001) : (111) = 44°38'; $(\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1)$ = 49°29'. Luftbeständig, leicht löslich, spröde, ohne deutliche Spaltbarkeit. Spez. Gew. 2.093. Topsöe (*Selens. Salte, Kopenhagen* **1870**, 44).

Mangan und Fluor.

A. $MnFl_2$. *Manganofluorid.* — 1. Fällt beim Abdampfen der Lsg. von $MnCO_3$ in wäßriger HFl in blaß amethystroten, undeutlichen Kristallen oder als ein ebenso gefärbtes Pulver nieder. Berzelius (*Pogg.* **1**, (1824) 1). Brunner (*Pogg.* **101**, 264; *J. B.* **1857**, 201) trägt $MnCO_3$ in etwas überschüssige HFl ein, gießt von blaßrötlichem $MnFl_2$ ab und trocknet bei 100°. — 2. Man schmilzt $MnCl_2$ mit NaFl und NaCl und zieht die Schmelze mit W. aus, wobei sehr kleine rötliche Nadeln zurückbleiben. Röder (*Fluorverbind., Göttingen* **1863**, 19). — 3. Man löst Stücke metallischen Mangans in verdünnter HFl, welche sich in einer durch fließendes W. gekühlten Silberschale befindet. Die Lsg., welche ein Hydrat des $MnFl_2$ enthält, ist erst in sehr dicker Schicht schwach rosa gefärbt. Beim Aufkochen fällt $MnFl_2$ als weißes Kristallpulver aus. — 4. Durch Ueberleiten von gasförmigem HFl über metallisches Mn; bei der sehr hohen Reaktionstemp. entsteht eine hellrosa Schmelze. — 5. Man behandelt $MnSiFl_6$ bei 1000° mit einem Strome von gasförmigem HFl. — 6. Man löst unter Vermeidung von Erwärmung $MnCO_3$ in HFl. Moissan u. Venturi (*Compt. rend.* **130**^b, (1900) 1158). — Zur Ueberführung in die kristallisierte Form erhitzt man eine Mischung von 220 g $MnCl_2$ und 160 g $MnFl_2$ im Platintiegel zum Schmelzen, läßt langsam abkühlen und wäscht mit W. und verd. Essigsäure in der Kälte aus. Moissan u. Venturi. — Schöne rosafarbene Prismen, Länge bis 1 cm. Spez. Gew. 3.98; Schmp. 856°. Fast unl. in W., A., Ae., lösl. in geschmolzenem $MnCl_2$. Zersetzt sich nicht beim Glühen. In HFl-haltigem W. lösl. Berzelius.; Vgl. auch Unverdorben (*N. Tr.* **9**, 1, 34). — Konz. HFl löst nicht merklich. Konz. HCl und HNO_3 lösen selbst in der Kälte leicht, verd. HCl und Essigsäure lösen langsam, konz. H_2SO_4 entwickelt HFl, Moissan u. Venturi. — Wird durch H bei 500° äußerst langsam, bei 1000° ziemlich rasch zu Metall reduziert; Fl verwandelt in der Kälte langsam, bei etwas erhöhter Temp. glatt in $MnFl_3$; Cl verdrängt das Fl um so leichter, je höher die Temp. ist, jedoch selbst bei 1200° nicht vollständig; ein Chlorofluorid scheint nicht zu existieren. Trockener O wirkt bei 400° nur oberflächlich ein, bei 1000° bildet sich glatt Mn_3O_4. S verwandelt bei 1000° in MnS. C ist bei 1200° wirkungslos. Si gibt bei 1000° ein Silicid. B liefert bei 1000° ein Borid. W. bildet bei längerem Kochen ein Oxyfluorid, Wasserdampf zersetzt bei 1200 bis 1300° völlig zu MnO und HFl; H_2S gibt bei dieser Temp. MnS. NH_3 reduziert bei 1200° teilweise zu einer braunen M., die mit W., NH_3 entwickelt; flüssiges NH_3 liefert $3MnFl_2, 2NH_3$ (s. d.). K, Na, Mg und Al reduzieren unterhalb Rotglut zu unreinem Metall ohne Feuererscheinung. Alkalien geben beim Kochen Alkalifluorid und Manganhydroxyd, geschmolzene Alkalikarbonate zersetzen analog. Cl- und Br-Wasser zersetzen bei gewöhnlicher Temp. allmählich zu HFl und wasserhaltigem MnO_2. Moissan u. Venturi (*Compt. rend.* **130** b, (1900) 1158).

			Röder Mittel	Moissan u. Venturi Mittel
Mn	55	59.14	58.84	60.03
2Fl	38	40.86		39.95
$MnFl_2$	93	100.00		99.98

B. $MnFl_3$. *Manganifluorid.* a) *Wasserfrei.* — Fl verwandelt $MnFl_2$ nicht völlig in $MnFl_3$; auch $MnCl_2$ wird durch Fl zwar heftig angegriffen, doch kommt die Reaktion vor Bildung von $MnFl_3$ zum Stillstand. — Frisch geschmolzenes und gepulvertes MnJ_2 wird in einem Platinschiffchen in ein Platinrohr eingeführt, das auf der einen Seite mit dem Fl-Entwicklungs-

apparat verbunden ist, auf der anderen mit einem mit N gefüllten Literkolben, der durch eine zwischengeschaltete Trockenflasche mit der Außenluft kommuniziert. Bei Durchleiten von Fl tritt Erwärmung ein, es verflüchtigt sich Jodfluorid und es bildet sich $MnFl_3$, welches, wenn das Rohr im Fl-Strom erkaltet und das Fl durch N verdrängt ist, sofort in ein Glasrohr eingeschmolzen wird. — Weinfarben, behält die Form des angewandten MnJ_2 bei. Spez. Gew. 3.54. Beim Erhitzen im Pt-Rohr zerfällt es in $MnFl_2$ und Fl, beim Erhitzen im Glasrohr reagiert es heftig mit dem Glase. Im HCl-Strom wird es unterhalb Rotglut zu $MnFl_2$ reduziert. Cl, Br und J reagieren erst bei höherer Temp. unter teilweiser Ersetzung des Fl. O zersetzt bei Rotglut unter Bildung von Mn_2O_3; siedender S liefert $MnFl_2$ und Schwefelfluorid; N ist ohne Einwirkung; P liefert beim Erhitzen unter Glüherscheinung PFl_3 und PFl_5; As gibt unter heftiger Wärmeentwicklung $AsFl_3$; ähnlich wirken Si, B und C. Gasförmige HCl liefert Cl, wss. HCl, HNO_3 und H_2SO_4 geben eine dunkelkastanienfarbene Flüssigkeit, die durch W. zersetzt wird. $MnFl_3$ liefert mit wenig W. einen dunklen Nd. und eine rote Lsg., die sich unter Bildung von $MnFl_2$, Hydroxyden und HFl zersetzt, wobei natürlich ein Gleichgewicht eintritt. H_2S wird bei 200° ohne Feuererscheinung zersetzt; mit SO_2Cl_2 wird bei 150° Chlor entwickelt, PCl_3 liefert PFl_3Cl_2 und Cl nach: $3MnFl_3 + PCl_3 = PFl_3Cl_2 + 3MnFl_2 + Cl$; PCl_5 gibt PFl_5; CCl_4 gibt $MnFl_2$, Cl und CFl_4; C_6H_6, Terpentinöl, A., Ae und $CHCl_3$ sind bis 100° ohne Einwirkung. Moissan (*Compt. rend.* **130** a, (1900) 622).

		Moissan			
3Fl	50.89	48.50	49.60	50.03	50.73
Mn	49.10	49.50	50.10	49.65	49.40
$MnFl_3$	99.99	98.00	99.70	99.68	100.13

b) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Die höheren Oxyde des Mn werden von HFl nur schwierig gelöst. Christensen (*J. prakt. Chem.* [2] **35**, (1887) 68); Gore (*J. Chem. Soc.* [2] **7**, 368). — Man löst aufgeschlämmten natürlichen Manganit in wäßriger HFl, Berzelius (*Pogg.* **1**, (1824) 1), oder löst künstlich dargestelltes MnO_2 in HFl, Christensen, dampft die tief dunkelrote Lsg. ein und läßt kristallisieren. Aus verd. HFl umkristallisierbar. Christensen. — Dunkelbraune Säulen, wenig mit rubinroter Farbe durchsichtig, von rosenrotem Pulver. — Wenig W. löst vollständig; die Lsg. setzt beim Verdünnen oder Kochen ein basisches Salz ab, während ein saures gelöst bleibt. Beim Erkalten löst sich ein Teil von ersterem wieder auf, sofern freie Säure vorhanden. NH_3 fällt aus der wss. Lsg. reines Manganihydroxyd, frei von HFl. Berzelius. Fällbar durch KFl. Niklès (*Compt. rend.* **67**, 448; *J. B.* **1868**, 221). Dieser hatte der Verbindung fälschlich die Formel $MnFl_2,Mn_2Fl_6,10H_2O$ beigelegt. Er hatte den Gehalt an wirksamem Fl nicht ermittelt. Christensen.

		Niklès	Christensen
Mn	33.13	33.15	33.13
3Fl	34.33	31.76	34.33
$3H_2O$	32.53	36.72	32.53
$MnFl_3,3H_2O$	99.99	101.63	99.99

Wirksames Fl: 11.59; 11.65; Rechn. 11.44 Christensen.

C. *Mangantetrafluorid mit Fluorwasserstoff.* — Man versetzt eine ätherische Lsg. von $MnCl_4$ mit HFl, wobei die untere Schicht braun wird, oder man löst MnO_2 in überschüssiger konz. HFl. — Beim Schütteln des Kaliummanganfluorides, $2KFl,MnFl_4$, mit durch $SiFl_4$ gesättigtem Ae. nimmt der Ae. saures Manganfluorid auf und färbt sich braun; an wenig W. gibt er die Säure unzersetzt ab. — Braune Flüssigkeit, welche durch viel W. zersetzt wird, besonders bei Gegenwart von Alkalihydroxyden, -karbonaten oder -chloriden, stets unter Abscheidung von fein zerteiltem Dioxyd[hydrat]. Entfärbt Indigo; wird durch $FeSO_4$ entfärbt; fällt alkoholisches Bleiacetat weiß (der Nd. bräunt sich in der Wärme oder durch viel Wasser); rötet Brucin; gibt Farbenreaktionen mit Anilin und Naphtylamin; oxydiert Phenol zu braunem, dichroitischem Harz, das durch Chlornatron grün gefärbt wird;

wird durch Glukose, Gummi u. a. Kohlehydrate nicht verändert. — A. löst, Ae. nur bei Abwesenheit von Wasser. — KFl und NH_4Fl fällen rosenrote Doppelsalze, NaFl fällt nur auf Zusatz von A. NIKLÈS (*Compt. rend.* **65**, 107; *J. B.* **1867**, 251).

D. *Manganoxyfluorid mit Fluorwasserstoff.* — Schüttelt man Kaliummanganoxyfluorid, $2KFl,MnOFl_2$, mit Ae., der mit $SiFl_4$ gesättigt ist, so färbt er sich braun mit einer violetten Nuance. Wenig W. entfärbt und nimmt die Säure auf, mehr W. zersetzt. NIKLÈS.

E. *Manganfluorid* oder *Manganoxyfluorid, der Uebermangansäure entsprechend.* — Uebergießt man in einer Platinretorte 2 T. K_2MnO_4 oder $KMnO_4$ und 1 T. Flußspat mit konz. H_2SO_4, so entwickelt sich ein gelber Dampf (oder Gas), der sich an feuchter Luft purpurrot färbt und in Berührung mit Glas in $SiFl_4$ und Mn_2O_7 zerfällt. $CaCl_2$ erhitzt sich in dem gelben Dampf unter Chlorentwicklung. W. absorbiert ihn zu einer purpurfarbenen Lsg. von $HMnO_4$ und HFl. Die Lsg. hält sich in einer verschlossenen Flasche, entwickelt aber beim Abdampfen O und HFl und läßt einen braunen glänzenden Rückstand, aus welchem W. $MnFl_2$ und HFl auszieht unter Hinterlassung eines schwarzen basischen Salzes. Sie löst Cu, Hg und Ag (nicht Au oder Pt) unter völliger Entfärbung zu $MnFl_2$ auf. WÖHLER (*Pogg.* **9**, (1826) 619). Vgl. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* **36**, 82).

F. *Manganofluoridammoniak.* $3MnFl_2,2NH_3$. — Beim Behandeln von $MnFl_2$ mit flüssigem NH_3 tritt keine sichtbare Veränderung ein. Das $MnFl_2$ hält jedoch eine gewisse Menge NH_3 zurück. MOISSAN u. VENTURI (*Compt. rend.* **130** b, (1900) 1158).

G. *Ammoniummanganifluorid.* $MnFl_3,2NH_4Fl$. — Man löst Mn_2O_3, weniger gut Manganoxydoxyul, dargestellt nach OTTO, (S. 243) in HFl und fügt die Lsg. zu konz. NH_4Fl. Verwendet man eine verd. Lsg. des letzteren, so kristallisiert das Salz erst nach dem Einengen. Schöne, dunkle, rote, prismatische Kristalle, mit HFl-haltigem W. auszuwaschen. Löst man das Salz in W., welches etwas HFl und NH_4Fl enthält, dampft auf die Hälfte ein und läßt kristallisieren, so erhält man schwarze Prismen. CHRISTENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **35**, (1887) 165). Gibt beim Erhitzen $MnFl_2$ und Manganoxyd. NIKLÈS. Dieser hatte das Salz für $MnFl_4,2NH_4Fl$ gehalten. — Die HFl-Lsg. gibt mit $CaCl_2$ einen schmutzigroten Nd., desgl. mit $SrCl_2$. Mit $BaCl_2$ entsteht eine blaßrote Fällung, die nach und nach eine schön violette Farbe annimmt, wahrscheinlich wegen nachträglicher Lsg. des anfangs mit ausfallenden $BaFl_2$. CHRISTENSEN.

		CHRISTENSEN.	
Mn	29.57	29.77	29.97
$2NH_4$	19.35	19.30	—
5Fl	51.07	50.45	51.25
$MnFl_3,2NH_4Fl$	99.99	99.52	
Wirks. Fl	10.21	10.27	10.25

H. *Ammoniumfluorid mit Manganioxyfluorid.* $2NH_4Fl,MnOFl$. — Wie das Kaliumsalz. NIKLÈS.

J. *Ammoniumfluormanganit.* $MnFl_4,2NH_4Fl$. — Scheint zu existieren, konnte jedoch nicht frei von K erhalten werden. WEINLAND u. LAUENSTEIN (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 45).

Mangan und Chlor.

A. *Manganochlorid.* 1. Basisches Manganochlorid. — Man versetzt eine konz heiße, stark überschüssige Lsg. von $MnCl_2$ mit einer konz. Lsg. von Na_2CO_3 und kocht eine halbe Stunde, wobei der gelatinöse Nd. körnig wird. Viel weniger an der Luft veränderlich als $Mn(OH)_2$, hält beim Kochen mit W. sehr lange Cl zurück, löst sich in HCl ohne Färbung oder Cl-Entwicklung. GORGEU (*Compt. rend.* **94**, (1882) 1427). — Die Analysen weichen voneinander ab. Der Körper enthält wahrscheinlich 1 Mol. $MnCl_2$ auf 2 oder 3 Mol. MnO. GORGEU.

2. *Neutrales.* $MnCl_2$. — Bildet einen Bestandteil der während des Ausbruchs des Vesuvs von 1855 gebildeten Salzkrusten. SCACHI (*Dana's Syst.* 6. Ed. 122).

a) *Wasserfrei.* — 1. Mn entzündet sich im Chlorgase und verbrennt zu $MnCl_2$. H. DAVY. — 2. Man dampft die Lsg. des Salzes ab und erhitzt

den trockenen Rückstand, PROUST (*N. Gehl.* **3**, 429); um die Luft dabei abzuhalten entweder in einem einerseits zugeschmolzenen, andererseits zur Spitze ausgezogenen Glasrohr, J. DAVY (*Schw.* **10**, 329), oder in einem Strom von HCl-Gas. TURNER. — 3. Man leitet HCl über $MnCO_3$ und zwar zuerst bei gewöhnlicher Temp., dann in schwacher Glühhitze. ARFVEDSON. — Leitet man Cl bei starker Glühhitze über ein Gemenge von Manganooxyd und Kohle, so werden Nadeln von $MnCl_2$ gebildet, die aber mit der Kohle gemischt bleiben. H. ROSE (*Pogg.* **27**, (1832) 574). Vgl. auch R. WEBER (bei $MnCO_3$). — Rosenrot. ARFVEDSON (*Schw.* **42**, 213). Schmutzigrot oder braun, wenn durch Luftzutritt höhere Manganoxyde entstanden waren. Von kristallinisch blättrigem Gefüge, PROUST, und von ähnlichem Glanz wie $MgCl_2$, BAYER (*J. prakt. Chem.* [2] **5**, 443). Die von KRECKE (*J. prakt. Chem.* [2] **5**, 105; *J. B.* **1872**, 243) beobachtete grüne Farbe rührt nach KAPPERS (*Ber.* **5**, (1872) 582) und BAYER von einem Kobaltgehalt her, welcher auch zuweilen eine blaue Färbung verursacht, KASTLE (*Am. Chem. J.* **23**, (1900) 500). — Molekulargewicht durch Gefrierpunktserniedrigung in Urethan 131.3 bis 141.2. CASTORO (*Gazz. chim. ital.* **28**, II. 317; *C.-B.* **1899**, I. 408), auch BRUNI u. MANUELLI (*Z. Elektrochem.* **10**, 601; *C.-B.* **1904**, II. 869); in $BiCl_3$ 129.8 statt 125.9. G. RÜGHEIMER (*Ber.* **36**, (1903) 3033). Vgl. auch BILTZ (*Z. physik. Chem* **40**, (1902) 185). Die Dampfdichte fanden DEWAR u. SCOTT (*Ann. Phys. Beibl.* **7**, 149), zu 135, (theor. 126). — Spez. Gew. 2.478. H. SCHRÖDER. — Schmilzt in der Rotglut zu einem Oel und erstarrt beim Erkalten wieder kristallinisch. Verflüchtigt sich nicht unter dem Schmp. des Glases, wenn es für sich erhitzt wird, dagegen nach WRIGHT u. MENKE (*J. Chem. Soc.* **37**, (1880) 28) schon bei Rotglut und ziemlich rasch in einem Strom von HCl-Gas. Schmeckt nicht unangenehm, salzig. PROUST. H. DAVY. TURNER. — Bildet beim Erhitzen in O höhere Manganoxyde. BERTHELOT (*Compt. rend.* **86**, (1878) 628). H zersetzt bei Glühhitze nicht. ARFVEDSON. Beim Glühen in Wasserdampf werden HCl (H) und Mn_3O_4 gebildet, KUHLMANN (*Einwirk. des Wasserdampfs auf Chlormetalle, Göttingen* **1861** *J. B.* **1861**, 149); beim Glühen an feuchter Luft HCl und Mn_3O_4. J. DAVY. Dabei wird kein Cl frei. GMELIN. Ein Gemenge von $MgCl_2$ und $MnCl_2$ bildet beim Erhitzen im Luftstrome Cl und Magnesiummanganit. WELDON (III, 2, 260). Leitet man über mit $MnCl_2$ getränkte Ziegel ein Gemenge von HCl und Luft bei 100 bis 150°, so entwickelt sich stetig Chlor. TOWNSEND (*Ber.* **9**, (1876) 648). Katalytische Wirksamkeit beim Deaconprozeß, LEVI u. BETTONI (*Gazz. chim. ital.* **35**, I. 320; *C.-B.* **1905**, II. 174). — Beim Erhitzen in PH_3 entstehen HCl und Manganphosphid. H. ROSE. — Wird durch Glühen mit S teilweise in MnS verwandelt. A. VOGEL. — Explodiert beim Erhitzen mit Zink. TERREIL (*Bull. soc. chim.* [2] **21**, (1874) 289). Wird auch durch andere Metalle reduziert, z. B. durch Mg. SEUBERT u. SCHMIDT (*Ann.* **267**, (1892) 218). Entwickelt mit kalter konz. H_2SO_4 rasch HCl und geht quantitativ in $MnSO_4$ über. A. VOGEL. Löst sich mit hellgelber Farbe in konz. HNO_3, die Lsg. wird bald tief braun und undurchsichtig. Sie enthält dann $MnCl_3$ und $Mn(NO_3)_2$, welche durch Kochen zerstört werden und Mn_2O_3,N_2O_5 (? Vgl. dies, S. 272) in der Lösung zurücklassen. SCHLESINGER (*Repert.* **35**, 74; *Berz. J. B.* **25**, 228). Ueber Einwirkung von $NaNO_3$ beim Erhitzen s. III, 2, 305). — Ueber das Spektrum der durch $MnCl_2$ grün gefärbten Flamme s. SIMMLER (*Pogg.* **115**, (1862) 431) und die Berichtigung von J. MÜLLER (*das.* **128**, 335; *J. B.* **1866**, 212). — Ueber Doppelverbindungen mit Thioharnstoff. ROSENHEIM u. MEYER (*Z. anorg. Chem.* **49**, 13; *C.-B.* **1906**, I. 1607).

			TURNER.	ARFVEDSON.	BRANDES.	J. DAVY.
Mn	55	43.65	43.8	44.25	44.74	46
2Cl	71	56.35	56.2	55.75	55.26	54
$MnCl_2$	126	100.00	100.0	100.00	100.00	100

b) *Wasserhaltig.* — 1. Das Metall löst sich in HCl leicht unter Entwicklung von H. — 2. Durch Auflösen des $MnCO_3$ in HCl. — 3. Man erhitzt ein Gemenge von stark geglühtem und sehr fein gepulvertem

Braunstein mit NH_4Cl sehr langsam, zuletzt bis zum schwachen Glühen, und zieht das gebildete $MnCl_2$ mit W. aus. Bei Ueberschuß von Braunstein treten die fremden Metalle nicht in Verbindung mit Chlor. Vor dem Glühen ist der Braunstein durch Kochen mit verd. HNO_3 von $CaCO_3$ ($BaCO_3$ und $MgCO_3$) zu befreien. FARADAY. — 4. Aus Braunstein und HCl unter Chlorentwicklung. Um Fe_2O_3, Al_2O_3 und SiO_2 zu beseitigen, verdampft man die Lsg. zur Trockne, erhitzt den Rückstand unter Umrühren, bis er aschgrau geworden ist und keine HCl mehr entwickelt, EVERITT (*Phil. Mag. J.* **6**, 193), oder glüht ihn in einem Tiegel gelinde, KOLBE (*J. prakt. Chem.* [2] **5**, (1872) 445), wodurch das $FeCl_3$ teils verflüchtigt, teils zersetzt wird, löst den Rückstand in W. und filtriert. — Oder man kocht die durch Abdampfen neutral gemachte Lsg. mit $MnCO_3$, wodurch Eisen und Aluminium als Oxyde gefällt werden. EVERITT. Etwa vorhandenes Cu und Co müssen noch (wie beim $MnSO_4$) beseitigt werden. — BAYER (*J. prakt. Chem.* [2] **5**, (1872) 443) dampft die rohen Manganlaugen stark ein, verdünnt dann stark, scheidet durch fraktionierte Fällung mit Na_2CO_3, Fe_2O_3 und Al_2O_3 ab, dann durch so viel $(NH_4)_2S$, daß etwas MnS mitfällt, das vorhandene Co, Ni,(Cu) und noch vorhandenes Fe. Aus dem Filtrat fällt $(NH_4)_2S$ reines MnS, das in HCl gelöst wird. Vgl. auch KAPPERS (*Ber.* **5**, (1872) 582); PIZZI (*das.* **10**, (1877) 889).

α) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Durch Umkristallisieren des Tetrahydrates aus konz. HCl. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **22**, 551; *Compt. rend.* **92**, 353; *J. B.* **1881**, 155), vgl. jedoch γ).

β) *Mit $^5/_3$ Mol. H_2O.* — Entsteht bei mehrmonatlichem Stehen höherer Hydrate bei Sommertemp. über H_2SO_4 im Vakuum. SABATIER (*Bull. soc. chim.* [3] **1**, 88; *J. B.* **1889**, 337). Beim Verwittern des Tetrahydrates im Vakuum. SABATIER (*Bull. soc. chim.* [3] **11**, (1894) 547). — Lösungswärme bei 21°: 9.1 Kal. SABATIER.

	Berechnet.	SABATIER. Gefunden.		
Mn	35.2	35.2		
Cl	45.5	45.4	45.1	45.5

γ) *Mit 2 Mol. H_2O.* — 1. Durch Sättigung der gesättigten Lsg. des Tetrahydrates mit HCl bei 20°. LESCOEUR (*Ann. Chim. Phys.* [7] **2**, (1893) 78), (vgl. jedoch α). — 2. Durch Verwitterung des Tetrahydrates im Vakuum. LESCOEUR; GOLDSCHMIDT u. SYNGROS (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 139). Vgl. jedoch β). — 3. Bei Zugabe von viel aus Tetrahydrat bereiteter $MnCl_2$-Lsg., zu einer konz. Lsg. von LiCl, oder aus Lsgg., welche neben $MgCl_2$ viel überschüssiges $MnCl_2$ enthalten. Monoklin. a : b : c = 1.238 : 1 : ?; β = 138° ca. Beobachtete Formen: a {110}, b {010}, c {001}; dünne Prismen nach der c-Achse. (110) : (1$\bar{1}$0) = 100°45°. SAUNDERS (*Am. Chem. J.* **14**, (1892) 127). Vgl. ferner δ). KUZNETZOFF (*J. russ. phys. Ges.* **30**, 741; *C.-B.* **1898**, I, 246; *J. B.* **1898**, 716). — 4. Man behandelt eine bei gewöhnlicher Temp. gesättigte alkohol. Lsg. von $MnCl_2$ mit HCl-Gas. DAWSON u. WILLIAMS. — Nadeln, die tiefer rot gefärbt sind als das Tetrahydrat. DAWSON u. WILLIAMS. Weißrosa Pulver, das bei 70° W. verliert, bei zweimonatlichem Stehen an der Luft in Tetrahydrat übergeht. KUZNETZOFF.

			SAUNDERS.	GOLDSCHMIDT u. SYNGROS.
Mn	54.80	33.94	34.03	33.89
2Cl	70.74	43.81	43.62	43.61
H_2O	17.96	11.125	10.96	
H_2O	17.96	11.125		
$MnCl_2,2H_2O$	161.46	100.00		

δ) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Die bei freiwilligem Verdunsten bei 15 bis 20° oder beim Abkühlen der heiß gesättigten Lsg. in der Regel, obgleich schwierig, anschießenden rosenroten Kristalle (α) sind nach RAMMELSBERG und MARIGNAC monoklin. a : b : c = 1.1525 : 1 : 0.6445; β = 99°25'. Beobachtete Formen: a {100}, g {011}, m {110}, n {120}, b {010}, o {111}, w {11$\bar{1}$}. Prismatisch nach der c-Achse, a vorherrschend. (110) : (100) = *48°40'; (011) : (0$\bar{1}$1) = *64°54'; (011) : (100)

= *82°4'; (111) : (1$\bar{1}$1) = 54°56'; ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 61°46'. Ebene der opt. Achsen (010). RAMMELSBERG (*Handb. d. Kr. Ch.* **1855**, 45). GROTH (*Chem. Krist.* I, 245). Aus übersättigten Lsgg. erhält man bei 0 bis + 6° zuweilen dieselben, zuweilen andere gleichfalls monokline Formen. Alsdann bilden sich langsam glänzende und klare Kristalle (β), die mit $FeCl_2,4H_2O$ isomorph sind, an der Luft bald durch die ganze Masse trübe werden und sich in W. weit reichlicher lösen als α). Die Bildung der β-Form, die sehr unbeständig ist, vollzieht sich auch, wenn man eine bei 50° gesättigte Lsg. um 5° abkühlt und mit einem Kristall von $FeCl_2,4H_2O$ impft. Die β-Form ist löslicher als die α-Form. DAWSON u. WILLIAMS. Vgl. auch STORTENBEKER (*Z. physik. Chem.* **16**, (1895) 250). a : b : c = 1.1413 : 1 : 1.6409; β = 110°46'. Beobachtete Formen: c{001}, o{111}, w{$\bar{1}$11}, q{012}. Tafelig nach c. ($\bar{1}$10) : ($\bar{1}$11) = *94°0'; (111) : (001) = *53°30'; (001) : ($\bar{1}$11) = 76°30'; (111) : (1$\bar{1}$1) = 74°24'. Diese labile Form wandelt sich bei allen Temperaturen in die α-Form um. RAMMELSBERG (*Handb d. Kr. Ch.* **1855**, 45). GROTH (*Chem. Krist.* I, 245). — Spez. Gew. 1.56 JOHN, 2.015 BÖDEKER, 1.913 H. SCHRÖDER. Schmeckt brennend und nachher salzig. Zerfließt schnell an der Luft. JOHN. Hierbei nimmt 1 T. der Kristalle 1 2 T. Wasser auf. BRANDES. Die Kristalle verlieren im Vakuum oder über konz. H_2SO_4 zwei Mol. Wasser. GRAHAM. Sie werden bei 25° weiß und undurchsichtig. JOHN. Sie verlieren bei 25 bis 27° unter Knistern hygroskopisches W. und werden hart, bei 37.5° werden sie zähe, bei 50° dickflüssig, bei 87.5° bilden sie eine dünne Flüssigkeit, welche bei 106° ins Kochen kommt; erhält man die M. einige Zeit nahe bei 100°, so verliert sie 28 % W. (3 Mol. = 27.27 %) und hinterläßt ein weißes Pulver. BRANDES. Umwandlungspunkt in Dihydrat 57.7°, RICHARDS u. CHURCHILL (*Z. physik. Chem.* **28**, (1899) 313); dilatometrisch ermittelt bei 57.9°, tensimetrisch bei 57.85°, aus der Löslichkeit bei 57.85°. DAWSON u. WILLIAMS (*Z. physik. Chem.* **31**, 59; *J. B.* **1899**, 700). Zersetzt sich bei 58° langsam in ein hellrosa gefärbtes Pulver (Dihydrat) und Mutterlauge. Ist entgegen Angaben von DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **22**, (1881) 563), bei 120° noch nicht ganz flüssig. Das bei 58° erhaltene System kann bis 23° unterkühlt werden, unterhalb welcher Temp. sich Tetrahydrat zurückbildet. KUZNETZOFF. Verliert bei 100° 3 Mol. H_2O, bei 200 bis 230° verliert es bereits Cl, ohne daß das vierte Mol. H_2O vollständig ausgetrieben wird. FARRER u. PICKERING (*Chem. News* **53**, 279; *J. B.* **1886**, 148). Vgl. auch β), γ) und ε). Dabei scheint das Salz HCl zu verlieren und teilweise in ein unlösliches basisches Chlorid überzugehen. KRECKE (*J. prakt. Chem.* [2] **5**, (1872) 105).

			BRANDES.	GRAHAM.	RAMMELSBERG.	MARIGNAC.
Mn	55	27.78	28.08		27.50	27 27
2Cl	71	35.86	34.68			
$4H_2O$	72	36. 6	37.24	36.12	37.11	
$MnCl_2,4H_2O$	198	100.00	100.00			

ε) *Mit 5 Mol. H_2O.* — BAYER erhielt durch Verdunsten einer Lsg. von $MnCl_2$ bei gewöhnlicher Temp. große Kristalle, die 42.62 % H_2O enthielten. (Rechn. für $MnCl_2,5H_2O$ 41.67 %). Dieselben waren erst in sehr feuchter Luft zerfließlich. Monoklin. Messungen von SCHABUS beziehen sich vielleicht auf dieses Hydrat. — BRANDES erhielt selbst bei 0° stets nur das Tetrahydrat. Nach MÜLLER-ERZBACH (*Ber.* **22**, (1889) 3181; *Wiedem. Ann.* **26**, (1885) 409) entweichen 3 Mol. W. leicht, das vierte bei 105°, das letzte ist noch fester gebunden.

ζ) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Man kühlt eine Lsg. der Zusammensetzung $MnCl_2$, 11.7 H_2O auf − 21° ab und impft sie mit Kristallen, welche bei − 37° aus dieser Lsg. auskristallisierten. Ist der W.-Gehalt der Lsg. geringer, so bildet sich Tetrahydrat, ist er größer, so tritt selbst bei − 48° schwierig Kristallisation ein. — Anfänglich weißrosa Pulver, welches sich in 48 Stunden

in Kristalle von 5 cm Länge verwandelt. Geht bei —2° in Tetrahydrat über. KUZNETZOFF. Vgl. auch STORTENBEKER (*Z. physik. Chem.* **16**, (1895) 250).

c) *Wässrige Lösung.* — Die Lsg. ist blaß rosenrot und dünn sirupartig. Die gesättigte Lsg. siedet bei 106°. BRANDES. Die wssr. Lsg. nimmt nach KRECKE (*J. prakt. Chem.* [2] **5**, 105; *J. B.* **1872**, 243) beim Einengen im Wasserbade eine rötliche Farbe an, welche bei 15 % Salz am intensivsten ist. Bei weiterem Erhitzen wird sie orange, endlich grün. Diese Farbenveränderungen treten nach KAPPERS (*Ber.* **5**, (1872) 582) und BAYER (*J. prakt. Chem.* [2] **5**, (1872) 443) nur bei Gehalt an Eisen oder an Kobalt ein. —

1 T. kristallisiertes Salz $MnCl_2,4H_2O$ löst sich nach BRANDES.

bei	10°	31.25°	62.5°	87.5°	106°
in	0.66	0.37	0.16	0.16	0.16 T. Wasser.

Vgl. oben MARIGNAC. Die Löslichkeit oberhalb 60° ist ziemlich konstant. ETARD (*Compt. rend.* **98**, (1884) 993). — In 1 Lit. W. lösen sich 870 g $MnCl_2,4H_2O$. DITTE.

Die gesättigte Lsg. besitzt nach DAWSON u. WILLIAMS (*Z. physik. Chem.* **31**, (1899) 63):

bei Temp.:	25	30	40	50	57.65	60	70	80
Spez. Gew.:	1.4991	1.5049	1.5348	1.5744	1.6097	1.6108	1.6134	—
T. $MnCl_2$ in 100 W.:	77.18	80.71	88.59	98.15	105.4	108.6	110.6	112.7
Mol. $MnCl_2$ in 100 W.:	11.05	11.55	12.69	14.05	15.10	15.55	15.84	16.14

Nach GERLACH (*Z. anal. Chem.* **28** (1889) 476) beträgt das spez. Gew. der wssr. Lsg. mit

% $MnCl_2,4H_2O$:	5	10	20	30	40	50	60	70
Spez. Gew. bei 15°:	1.0285	1.057	1.116	1.180	1.250	1.331	1.419	1.508

Ueber spez. Gew. auch JONES u. BASSET (*Americ. Chem. J.* **33**, (1905) 560). — Ueber Kapillarität der Lsg.: VALSON (*Compt. rend.* **74**, (1872) 103). — Spezifische Wärme der Lsg.: 0.608 bei 50 % $MnCl_2$, 0.733 bei 30 %, 0.9526 bei 3.5 %. MARIGNAC (*Arch. sc. phys. nat.* [2] **55**, (1858) 113); BLÜMCKE (*Wiedem. Ann.* **23**, (1884) 161).

Elektrische Leitfähigkeit der 0.006 %igen Lsg: $10^{-12} \times 7264$ bei 15°. BOUTY (*Ann. Chim. Phys.* [6] **3**, (1884) 446). Bei 18° nach LONG (*Wiedem. Ann.* **11** (1880) 37):

Proc.-Gehalt an $MnCl_2$:	1	10	15	20	25	28
$\lambda\ 10^8$:	492	790	987	1061	1020	950

Leitfähigkeit auch JONES und BASSET. — Ueber Hydrolyse in wssr. Lg. BRUNER (*Z. physik. Chem.* **32**, (1900) 133). — Ueber Existenz von Hydraten in Lsg.: JONES u. BASSET. — Magnetisierbarkeit der Lsg.: JÄGER u. MEYER (*Ann. Phys.* **63**, 83; *J. B.* **1897**, 66). — Elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene, spezifische, 1.0434; molekulare, 7.3037. WACHSMUTH (*Wiedem. Ann.* [2] **44**, 377; *J. B.* **1891**, 366); auch QUINCKE (*Wiedem. Ann.* **24**, (1885) 606). — Der Gefrierpunkt der Lsg. sinkt um 0.138° für 1 g Salz in 100 g W., proportional mit dem Prozentgehalt an Salz, falls man voraussetzt, das Manganchlorid sei als $MnCl_2,12H_2O$ in Lsg. RÜDORFF (*Pogg.* **116**, 55; *J. B.* **1862**, 20). Vgl. DE COPPET (*Ann. Chim. Phys.* [4] 24, (1871) 526), sowie JONES u. BASSET; ferner GOLDSCHMIDT u. SYNGROS (*Z. anorg. Chem.* 5. (1894) 139).

Aus der Lsg. in rauchender HCl entwickelt O schon bei gewöhnlicher Temp. Chlor. BERTHELOT (*Compt. rend.* **109**, (1889) 548). Wird die Lsg. in H_2SO_4, heiß mit HNO_3 versetzt, so entwickelt sich zuerst Cl, darauf nitrose Dämpfe. OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1904**, 360; *C.-B.* **1904**, I. 1640). — Aus der wssr. Lsg. fällt Chlor in der Wärme, JOHN, im Sonnenlicht, MILLON (*Compt. rend.* **28**, 42; *J. B.* **1849**, 254), schon in der Kälte und auch im Dunkeln, aber nur, wenn in der Lsg. NaCl, KCl, $CaCl_2$ u. a. Salze zugegen sind, SOBRERO u. SELMI (*Ann. Chim. Phys.* [3] **29**, 161; *J. B.* **1850**, 314), schwarzes Dioxydhydrat (vgl. III, 2, 257); ebenso HCl unter Freiwerden von Chlor. BALARD. (In ungenügender Menge zugesetzter) Chlorkalk färbt die Lsg. erst rot, dann violett, hierauf färbt K_2CO_3 die Flüssigkeit grün unter Fällung von $CaCO_3$. PEARSALL. Bei Einwirkung von HOCl auf die Lsg.

bildet sich Dioxyd und Cl; über die Menge des letzteren: KLIMENKO (*J. russ. phys. Ges.* **27**, 189; *J. B.* **1895**, 832). Ueberschüssiger Chlorkalk fällt Dioxydhydrat oder Kaliummanganit (III. 2, 253). Die wss. Lsg. gibt mit HgO in der Kälte erst nach längerem Stehen, beim Erwärmen sofort einen Nd. unter teilweiser Reduktion des Quecksilbers. VOLHARD (*Ann.* **198**, (1879) 332). — Ueber Gleichgewichtserscheinungen mit NH_4-Salzen: HERZ (*Z. anorg. Chem.* **22**, (1899) 279). — Ueber die Fixierung des Luftsauerstoffs durch Guajaklsg. und Hydrochinon bei Gegenw. von $MnCl_2$ vgl. FOUARD (*Compt. rend.* **142**, 796; *C.-B.* **1906**, I, 1487).

Die Löslichkeit in HCl nimmt ab mit wachsendem Gehalt an HCl, ist in der Hitze größer als in der Kälte, und selbst in konz. HCl nicht unbedeutend. Aus konz. HCl kristallisiert $MnCl_2,H_2O$, von welchem sich in einem Lit. bei 12° gesättigter HCl 190 g lösen. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **22**, 551; *Compt. rend.* **92**, 353; *J. B.* **1881**, 155). — Ll. in A. (mit grüner Farbe), JOHN, die Lsg. verbrennt beim Anzünden mit roter Flamme; unl. in Ae. oder Terpentinöl. BRANDES. Die Lsg. in abs. A. gibt beim Verdunsten rosafarbene Kristalle der Zusammensetzung $MnCl_2,3C_2H_5OH$, von der Bildungswärme 2.36 Kal. und dem spez. Gew. 1.5 bei 10°. Dieselben verwittern und verlieren allen A. bei 150 bis 200°. BOURION (*Compt. rend.* **134**, (1902) 355). — In Acetamid ist $MnCl_2$ stark dissoziiert; das wasserhaltige Salz spaltet in diesem Lösungsmittel W. ab. BRUNI u. MANUELLI (*Z. Elektrochem.* **10**, 601; *C.-B.* **1904**, II. 869).

d) *Thermochemische Daten.* — $Mn + Cl_2 = MnCl_2 + 111.99$ Kal.; $MnCl_2 + {}^5/_3H_2O = MnCl_2,{}^5/_3H_2O + 4.50$ Kal.; $MnCl_2,{}^5/_3H_2O + {}^7/_3H_2O = MnCl_2,4H_2O + 4.20$ Kal.; $MnCl_2 + 4H_2O = MnCl_2,4H_2O + 14.47$ Kal. Lösungswärme von $MnCl_2 = 16.01$ Kal.; von $MnCl_2,4H_2O = 1.54$ Kal. THOMSEN (*Thermochem. Unters.* III. 270, 271); SABATIER (*Bull. soc. chim.* [3] **11**, (1894) 546).

B. *Manganichlorid.* a) *Basisches.* — Ein basisches Manganichlorid, wahrscheinlich von der Formel $2Mn_2O_3,MnCl_2$ entsteht bei vorsichtigem Erhitzen von $MnCl_2$ an feuchter Luft, bis 50% des Salzes zersetzt sind, und Ausziehen mit W., in unlöslicher kristallinischer Form. GORGEU (*Bull. soc. chim.* [2] **49**, (1888) 669; *Compt. rend.* **106**, (1888) 703). — Ein anderes basisches Manganichlorid, vielleicht von der Formel $Mn_2O_2Cl_2$, befindet sich wahrscheinlich in der braunen Lsg., welche entsteht, wenn beim Weldonprozeß außer Manganoxydul auch $Ca(OH)_2$ in $CaCl_2$-Lsg. suspendiert wird. Vgl. S. 261.

B, b und C, a. *Neutrales Mangantrichlorid, $MnCl_3$ und Mangantetrachlorid,* $MnCl_4$. — Läßt man eine mit HCl versetzte Lsg. von $MnCl_2$ einige Tage im zugeschmolzenen Rohr mit Kristallen von Chlorhydrat bei gewöhnlicher Temp. stehen, oder leitet man in dieselbe unter Kühlung Cl ein und überläßt sie einige Tage sich selbst, so färbt sie sich unter Bildung von $MnCl_3$ dunkel, welches mit Hilfe von Doppelchloriden (S. diese) identifiziert werden konnte. Bei Abwesenheit von HCl tritt Abscheidung von Mn-Oxyden ein. RICE (*J. Chem. Soc.* **73**, (1898) 260). — Man übergießt 5 g fein gepulvertes $KMnO_4$ mit 50 ccm absol. A. und fügt dann etwa das gleiche Vol. von mit HCl gesättigtem A. hinzu, wobei unter Schütteln zu kühlen ist. Aus der tief dunkelgrünen Flüssigkeit kristallisiert das KCl in einer Kältemischung aus. MEYER u. BEST (*Z. anorg. Chem.* **22**, (1899) 179). Durch Eintragen von MnO_2, auch von Mn_3O_4 oder Mn_2O_3 in rauchende HCl, also auch bei Darstellung von Chlor mit Hilfe von Braunstein und HCl, werden tief braun gefärbte Flüssigkeiten erhalten, welche beim Stehen und rascher beim Erwärmen stetig Chlor verlieren und dabei heller werden, jedoch erst beim Sieden aufhören Chlor zu entwickeln und erst dann die Farbe des $MnCl_2$ annehmen. Sie scheiden beim Verdünnen mit W. einen Teil des Mangans als Dioxydhydrat ab, ein anderer Teil bleibt als $MnCl_2$ neben freiem Chlor in Lösung. Löst man ein Mn-Salz in konz. HCl, kocht auf und setzt 1 bis 2 Tropfen HNO_3, D. 1.35 bis 1.40 hinzu, so tritt die dunkelgrüne Farbe des $MnCl_4$ hervor; vgl. Reaktionen der MnO-Salze. Die Farbe verschwindet erst bei langem Kochen,

sofort beim Verdünnen mit W. Wie HNO_3 wirken Nitrate, Chlorate, Hypochlorite, Chromate und PbO_2, nicht dagegen Perchlorate, Bromate, Br, Na_2O_2 und Persulfate, eigentümlicherweise auch nicht Mennige und Nitrite. De Koninck (*Bull. de l'assoc. belge de Chim.* **16**, 94; *C.-B.* **1902**, II. 14).

Die braunen Flüssigkeiten enthalten das Mangan als $MnCl_3$, Forchhammer, Pickering (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 654), als $MnCl_4$ Fisher (*das.* **33**, (1878) 409), dessen Argumentation jedoch nach Pickering nicht stichhaltig sein soll. Jedoch sind auch Pickering's Resultate nicht einwandfrei, da ein Luftstrom aus einer auf —26° abgekühlten Lsg. von MnO_2 in HCl in zwei Stunden nur 1.8 % disp. Cl fortführte (bei —19° 12.2%, bei —14° 19.1%, bei —6° 33.8%), so daß kein freies Cl in der Lsg. enthalten zu sein scheint. Ferner verläuft die Zersetzungskurve beim Erwärmen in einer geraden Linie, was nicht der Fall sein würde wenn $MnCl_3 + Cl$ vorläge. Beim Eingießen einer solchen Lsg. in W. von gew. Temp. fallen mehr als 50% MnO_2 wieder aus; die Zersetzung wird durch Gegenwart von $MnCl_2$ verlangsamt. Vernon (*Chem. News* **61**, 203; *C.-B.* **1890**, I, 931; *Phil. Mag.* [5] **31**, 469; *J. B.* **1891**, 557). Dagegen Pickering (*Phil. Mag.* [5] **31**, 284).

Löst man MnO_2 in einem Gemisch von HCl und wechselnden Mengen $MnCl_2$, so nimmt das Dioxyd in dem durch W. erzeugten Nd. genau proportional dem zugesetzten $MnCl_2$ zu, bis auf 1 Mol. MnO_2 gerade 1 Mol. $MnCl_2$ zugefügt worden ist. Der Vorgang ist daher wahrscheinlich: $MnO_2 + MnCl_2 + 4HCl = 2MnCl_3 + 2H_2O$. Ohne Anwendung von $MnCl_2$ ist der durch W. gebildete Niederschlag reicher an MnO_2, erreicht aber nie die volle Hälfte des ursprünglich gelösten. Daher wahrscheinlich: $2MnO_2 + 8HCl = 2MnCl_3 + Cl_2 + 4H_2O$, und (annähernd): $2MnCl_3 + 2H_2O = MnO_2 + MnCl_2 + 4HCl$, was genau der Hälfte des gelösten MnO_2 entspricht. Pickering. Da aber eine Lsg. von $MnCl_2$ weniger Chlor absorbiert als W., dagegen durch Zusatz von HCl diese Fähigkeit erlangt und alsdann mit Cl eine braune Flüssigkeit bildet, so sieht Berthelot in den braunen Flüssigkeiten Lsgg. eines salzs. Mangantrichlorids oder salzs. Mangantetrachlorids. Diese Annahme, zusammen mit den thermochemischen Verhältnissen, erklärt obige Erscheinungen. Eine Lsg. von Chlor mit $MnCl_2$ scheidet bei Verdünnung, oder $MnCl_2$ beim Vermischen mit Chlorwasser einen Teil des Mangans als Dioxyd ab und erzeugt Chlorwasserstoffsäure ($MnCl_2 + 2Cl + 2H_2O = MnO_2 + 4HCl$), deren Gegenwart durch Bildung von salzs. Mangantrichlorid oder -tetrachlorid der Zersetzung eine Grenze setzt. Berthelot (*Bull. soc. chim.* [2] **35**, (1881) 661). Erklärungsversuche für die Reaktion zwischen MnO_2 und HCl auch Franke (*J. prakt. Chem.* [2] **36**, (1887) 466).

Die Untersuchung von Meyer u. Best, welche unter nur wenig veränderten Versuchsbedingungen Doppelsalze des $MnCl_3$, wie auch solche des $MnCl_4$ aus der Lsg. erhalten konnten, scheint diese widerspruchsvollen Resultate dahin zu klären, daß sowohl $MnCl_3$, als auch $MnCl_4$ in den Lsgg. enthalten sind oder wenigstens enthalten sein können. — Molekularmagnetismus von H_2MnO_3, in konz. HCl gelöst: 0.01098. Weber (*Ann. Phys.* [4] **19**, 1056; *C.-B.* **1906**, I. 1526).

Uebergießt man Manganomanganioxyd oder -peroxyd mit Aether, kühlt ab und leitet Salzsäuregas ein, so färbt sich der Aether schön grün, welche Lösung die Reaktionen von $MnCl_3$ oder $MnCl_4$ zeigt. Niklès (*Ann. Chim. Phys.* [4] **5**, 169; *J. B.* **1865**, 225. — Auch *das.* [4] **10**, 318; *J. B.* **1866**, 263).

Jörgensen (*J. prakt. Chem.* [2] **35**, (1887) 57) fand bei Wiederholung der Versuche von Niklès, daß man nicht nur grüne, sondern auch violette Lsgg. darstellen kann. Erstere entstehen, wenn man das bei der Reaktion sich bildende W. in dem Reaktionsprodukt beläßt, letztere, wenn man Cl in eine Mischung von abs. Ae. und MnO_2, dargestellt durch Erhitzen von $Mn(NO_3)_2$ auf 210°, einleitet. Die Mischung wird beim Einleiten zuerst gelb, dann violett und schließlich fast schwarz. Die Reaktion gelingt nur bei guter Kühlung. Diese violette Lsg. wird grün beim Einleiten von HCl-Gas, da dies mit dem MnO_2 W. bildet, doch ist die Oxydationsstufe in beiden Lsgg. die dreiwertige, wie aus Titrationsversuchen mit KJ hervorgeht, während Niklès vierwertiges Mn darin angenommen hatte; bei sehr niederer Temp. scheint allerdings $MnCl_4$ zu entstehen. Die Lsg. zersetzt sich beim Stehen unter Abscheidung von $MnCl_2$. Christensen.

C, b. H_2MnCl_6. — Franke will aus der ätherischen Lsg. einen Körper H_2MnCl_6 in grünen ölartigen Tropfen erhalten haben, als er in abgekühlte Ae-haltige HCl $KMnO_4$ eintrug. Die so erhaltene dunkelgrüne Flüssigkeit setzt Mangandioxydhydrat ab und verwandelt sich in eine braune Lsg., doch kann man diese Zersetzung vermeiden, wenn man HCl-haltigen Ae. mit $KMnO_4$ schüttelt. Durch Schütteln des grünen Gemisches mit Ae. kann man $MnCl_4$ extrahieren, und durch Uebersättigung der so erhaltenen ätherischen Lsg. mit HCl die Verb H_2MnCl_6 fällen. Das in der grünen Lsg. enthaltene Salz ist nach Franke $MnCl_2,MnCl_4$; der Farbenumschlag der Lsg. von grün nach blau ist nach Franke nicht auf Einwirkung

von W., sondern auf Einwirkung von HCl zurückzuführen. (Die FRANKE'schen Versuche sind bisher nicht bestätigt worden, die Arbeit enthält zahlreiche unbewiesene Hypothesen. EPHR.)

D. *Permanganoxychlorid.* *Der Permangansäure entsprechend.* — Trägt man in die in einer Retorte befindliche Lsg. von $KMnO_4$ (oder K_2MnO_4, ASCHOFF) in konz. H_2SO_4 Stücke von geschmolzenem NaCl ein, so entwickelt sich ein kupferroter oder grüner Dampf, der sich in der auf —15 bis —20° abgekühlten Vorlage zu einer grünbraunen Flüssigkeit verdichtet. Der Dampf erzeugt in Berührung mit feuchter Luft dicke, rosenrote Nadeln und setzt unter Bildung von HCl purpurrote $HMnO_4$ ab. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* **36**, 81). Auch wenn man wasserfreies Mn_2O_7 in konz. Schwefelsäure einträgt und NaCl hinzufügt, so füllen sich die Gefäße, besonders beim Erwärmen auf 30 bis 40° mit einem dunkel grünlichbraunen Gase, welches durch die kleinste Menge Feuchtigkeit in $HMnO_4$, MnO_2 und Cl oder vielleicht zuerst in $HMnO_4$ und HCl zersetzt wird. Der Geruch erinnert an Chloroxyde und ist von dem daneben auftretenden Ozongeruch verschieden. Das Gas wirkt heftig auf die Respirationsorgane, so daß die geringste Beimengung von Chlorverbindungen im $KMnO_4$ in dieser Weise erkannt wird. ASCHOFF (*Ueber die Uebermangansäure und die Ueberchromsäure, Berlin*, **1861**, 27). Der Dampf zeigt im Spektroskop acht Absorptionslinien, zu vier Doppellinien gruppiert. LUCK (*Zeitschr. Chem.* [2] **6**, 288; *J. B.* **1869**, 184). Ueber dieses Spektrum FRIEDERICHS (*Arch. wiss. Phot.* **3**, 154; *C.-B.* **1905**, II. 1074). — Die sich zugleich abscheidenden Oeltropfen haben die Farbe und die Eigenschaften des Mn_2O_7, stoßen aber an feuchter Luft dichte violette Nebel aus. Beim Erhitzen im Wasserbade verpuffen sie bei derselben Temp. wie Mn_2O_7, doch entweichen schon vorher grünlich-braune Dämpfe. W. zersetzt dieses Oel lebhafter als Mn_2O_7, entwickelt Cl und scheidet Mangandioxyd ab. Die Analyse entspricht zwar dem Chloride der Permangansäure MnO_3Cl (gef. 40.24% Mn, 25.76 Cl, 34.30 O; ber. 39,71; 25.63; 34.66), doch ist das Oel wahrscheinlich nur eine Lsg. eines dampfförmigen Chlorides oder Oxychlorides in Mn_2O_7. Jedenfalls ist der Dampf hiernach $Mn_2O_{7-x}Cl_{2x}$. ASCHOFF.

Erhitzt man $MnCl_2$ mit $NaNO_3$ längere Zeit auf 250°, so entweichen sehr viel rote Dämpfe, und der mit W. ausgewaschene Rückstand bildet ein schwarzes Pulver, welches 63.8% Mn, 11.3 Cl, 23.5 O und 0.9% W. enthält (Ber. für $MnCl_2,3Mn_2O_3$ = 64.17; 11.83; 24.00). PÉAN DE ST. GILLES (*Compt. rend.* **55**, 329; *J. B.* **1862**, 155).

E. *Manganochlorat.* — In fester Form nicht isolierbar. MEUSSER (*Ber.* **35**, (1902) 1414). Durch Zersetzung von $Ba(ClO_3)_2$ mit $MnSO_4$ erhält man eine farblose Lsg., die beim Einengen über konz. H_2SO_4 bei gewisser Konzentration in Cl, O und Mangandioxydhydrat zerfällt. Die verd. Lsg. verändert sich selbst beim Kochen nicht, verd. H_2SO_4 färbt sie rot, durch Bildung von $Mn_2(SO_4)_3[MnSO_4]$; überschüssige konz. Schwefelsäure scheidet einen braunen kristallinischen Nd. ab, der aus einem Gemenge von MnO_2 und in konz. H_2SO_4 unl. $MnSO_4$ besteht. WÄCHTER (*J. prakt. Chem.* **30**, (1843) 321).

F. *Manganoperchlorat.* — Man fällt $MnSO_4$ durch die eben hinreichende Menge von $Ba(ClO_4)_2$, erhitzt und läßt das Filtrat verdunsten. — Lange, sehr zerfließliche Nadeln, auch in absol. A. lösl. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* **46**, 305).

G. *Ammoniummanganochlorid.* a) $NH_4Cl,MnCl_2,2H_2O$. — Kristallisiert aus den im richtigen Verhältnis gemischten Lsgg. der Einzelsalze in blaßroten monoklinen Kristallen. — Verliert bei 100° ³/₄ des W. (gef. 13.9%; ber. 12.53) und löst sich in 1½ T. W. von gewöhnlicher Temp. HAUTZ (*Ann.* **66**, 280; *J. B.* **1847** u. **1848**, 393). — SAUNDERS (*Americ Chem. J.* **14**, (1892) 134) konnte das Salz von HAUTZ nicht erhalten; vielmehr entstand statt dessen stets $(NH_4)_2MnCl_4,2H_2O$. Er hält die Analysen von HAUTZ für unrichtig, zumal die von demselben für das Salz gegebene kristallographische Beschreibung auf die Verbindung $(NH_4)_2MnCl_4$ paßt. CHASSEVANT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **30**, (1893) 16) will ein mit dem HAUTZ'schen getrockneten Salz identisches dargestellt haben. Auffällig ist jedoch, daß seine sämtlichen Analysenzahlen mit denen von HAUTZ genau identisch sind.

	Bei 100°		Hautz.
$2NH_4$	36	9.55	
2Mn	110	29.18	28.69
6Cl	213	56.50	55.52
H_2O	18	4.77	4.09
$2NH_4Cl,2MnCl_2,H_2O$	377	100.00	

b) $2NH_4Cl,MnCl_2,2H_2O$. — Aus den gemischten Lsgg. — Warzenförmig vereinigte kleine Kriställchen von gelblicher oder blaß rosenroter, nach dem Umkristallisieren fast weißer Farbe. v. Hauer (*Ber. Wien. Akad.* **13**, 453; *J. B.* **1854**, 353). Monoklin. a : b : c = 1.4913 : 1 : 1.4956; β = 95°25'. Beobachtete Formen: a {100}, c {001}, o {111}, o' {$\bar{1}$11}. Rhombendodekaedrischer Habitus. (111) : ($\bar{1}$11) = *58°23½'; (100) : (111) = *58°30'; (11$\bar{1}$) : ($\bar{1}$11) = *84°18'; (100) : (11$\bar{1}$) = 63°6½'. Groth (*Chem. Krist.* I, 353). Saunders.

Strahlig vereinigte Gruppen kleiner rosafarbener, harter Kristalle. Saunders, gut umkristallisierbar, v. Hauer, nur bei Ueberschuß von $MnCl_2$ aus W. gut umkristallisierbar. Saunders (*Americ. Chem. J.* **14**, (1892) 134). Verwittert nicht bei 100°, v. Hauer, noch im Exsikkator, ist nicht zerfließlich an der Luft. Gibt sein W. beim Erhitzen nicht leicht ab und zersetzt sich bereits bei 110° anderweitig. Saunders. Verliert beim Glühen W. und NH_4Cl und hinterläßt geschmolzenes $MnCl_2$. Beim Glühen an der Luft bleibt kristallinisches Mn_3O_4 (III. 2, 242). v. Hauer. NH_3 fällt die wss. Lsg. bei Luftabschluß nicht. Vgl. Hatchett (*Schw.* **14**, 352).

			Saunders.	v. Hauer. umkrist.	v. Hauer. nicht umkrist.
$2NH_4$	36.02	13.43	13.39		
Mn	54.80	20.43	20.41	20.60	20.73
4Cl	141.48	52.75	52.70	52.15	53.02
$2H_2O$	35.92	13.39	13.43		
$(NH_4)_2MnCl_4,2H_2O$	268.22	100.00	99.93		

Rammelsberg hatte in dem Salz nur 1 Mol. H_2O angenommen, doch sind seine Analysen unzureichend. (NH_4 14.06; Mn 21.03). Saunders. Auch wies Saunders nach, daß nur unreine Produkte die von Rammelsberg beschriebene Kristallform aufweisen. — Pickering (*J. Chem. Soc.* **35**, (1879) 672) erhielt das gleiche Resultat wie Rammelsberg.

c) $4NH_4Cl,MnCl_2,3H_2O$. — Bereitet aus den Komponenten. Verliert bei 100° bereits NH_4Cl, jedoch nicht alles W. Bei längerem Erhitzen auf 200° verflüchtigt sich das NH_4Cl vollständig, während ein Teil des W. zurückbleibt. Das Salz oxydiert sich hierbei zu 4%. Farrer u. Pickering (*Chem. N.* **53**, 279; *J. B.* **1886**, 148).

H. $MnCl_2,2NH_2OH$. — Versetzt man eine heiße wss. Lsg. von $MnCl_2$ mit ¼ Mol. NH_2OH,HCl und dann mit etwas weniger als der ber. Menge alkoholischem NH_2OH, so erfolgt beim Erkalten Kristallisation, die durch Zusatz von A. beschleunigt wird. Enthält lufttrocken wechselnde Mengen W., das bei 120° entweicht. Sehr beständig, zersetzt sich erst bei 150 bis 160° plötzlich. Feldt (*Ber.* **27**, (1894) 405).

	bei 120° getrocknet.	Feldt.	
NH_2OH	34.43	34.63	34.10
Mn	28.62	28.95	29.14
Cl	36.95	36.96	36.93
$MnCl_2,2NH_2OH$	100.00	100.54	100.17

Enthielt lufttrocken einmal 17.83, ein andermal 3.00% H_2O. Feldt.

Aus salzsaurem Hydroxylamin und $MnCl_2$ läßt sich kein Doppelsalz erhalten. Meyeringh (*Ber.* **10**, (1877) 1946).

Mischkristalle von NH_4MnO_4 und NH_4ClO_4 wurden von Groth (*Pogg.* **133**, 213; *J. B.* **1868**, 173) kristallographisch untersucht. Die nicht analysierten, wahrscheinlich aber nur 1% NH_4MnO_4 enthaltenden Kristalle waren rhombisch, isomorph mit den Komponenten. a : b : c = 0.7937 : 1 : 0.6416. Beobachtete Formen: c {001}, vorherrschend, p {110}, a {100}, b {010}, r {101}, q {021}, o {221}. (101) : (10$\bar{1}$) = *77°54'; (021) : (0$\bar{2}$1) = *75°51'; (110) : (1$\bar{1}$0) = 76°52'.

$Mn(OH)_2$, $MnCO_3$ und $MnHPO_4$ lösen sich in wss. NH_4Cl. Die Lsg. wird durch H_2S fleischrot gefällt, BRETT, und trübt sich allmählich von selbst, wobei die des $Mn(OH)_2$ einen braunen Nd. gibt. Ohne Zweifel enthält die Lsg. Salz G neben NH_4OH, $(NH_4)_2CO_3$ oder $(NH_4)_2HPO_4$. — Ebenso verhält sich wasserhaltiges $MnCO_3$ oder $MnHPO_4$ gegen $(NH_4)_2SO_4$ oder NH_4NO_3.

J. *Ammoniummanganichlorid.* $2NH_4Cl,MnCl_3,H_2O$. — 1. In 20 ccm konz. HCl, die in einer Kältemischung mit HCl und Cl gesättigt worden ist, wird unter Umschütteln 1 g MnO_2 eingetragen; die entstandene dunkelbraune Flüssigkeit wird durch Asbest filtriert, wiederum mit HCl und Cl gesättigt und unter steter Kühlung NH_4Cl-Lsg. von 10% eingetropft. Nach 1 bis 2 stündigem Stehen wird der Nd. durch Asbest abgesaugt und mit HCl gewaschen, die mit Cl gesättigt war. NEUMANN (*Monatsh.* **15**, (1894) 489). — 2. Man übergießt 50 g irgend eines höheren Mn-Oxydes in einer Flasche mit kalter konz. HCl, und sättigt in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung mit gasförmiger HCl. Nach einer halben Stunde gießt man von dem ungelösten Rückstande ab, versetzt mit einigen ccm einer lauwarmen gesättigten Lsg. von NH_4Cl, sättigt wiederum in der Kältemischung mit HCl-Gas und filtriert nach einer halben Stunde durch einen Goochtiegel. — Kleine, dunkle, glänzende Kristalle, unter dem Mikroskop völlig durchsichtig, im durchfallenden Lichte rubinrot, RICE (*J. Chem. Soc.* **73**, (1898) 260). Violettbraun bis dunkelviolett, an den Kanten amethystfarben durchscheinend, ohne erkennbare Kristallform. NEUMANN. Riecht schwach stechend, kann im Vakuumexsikkator ohne Zersetzung getrocknet werden, RICE. Zersetzt sich im Vakuum unter Rosafärbung. NEUMANN. Zersetzt sich auch bei 100° nicht. Bei höherer Temp. entwickelt sich Cl und H_2O, beim Erhitzen im Luftstrom hinterbleibt $MnCl_2$ und NH_4Cl. — Scheinbar unzersetzt lösl. in HCl, löst sich in W. unter Abscheidung der Hälfte des Mn als höheres Chlorid. Beim Erhitzen im HCl Strom zersetzt es sich unter Entweichen von W. und Cl und Hinterlassung der Chloride, mit kalter konz. H_2SO_4 entwickelt sich Cl und man erhält einen Nd. von $MnCl_2$; beim Vermischen mit P_2O_5 bildet sich ein Manganiphosphat, von der Farbe der Permangansäure. RICE, NEUMANN.

		RICE.
$2NH_4$	12.6	12.2
Mn	19.1	19.1
5Cl	61.9	62.1
H_2O	6.3	6.6 (Diff.)
$2NH_4Cl,MnCl_3,H_2O$	100.0	100.0

NEUMANN bestimmte das Verhältnis von Mn : NH_4 : Cl : act. Cl.

Mangan und Brom.

A. *Manganobromid.* $MnBr_2$. a) *Wasserfrei.* — 1. Manganpulver absorbiert beim Erhitzen in dampfförmigem Brom dasselbe und bildet eine geschmolzene, blaß rosenrote Masse. — 2. Letztere entsteht auch beim Abdampfen der Lsg. von b) und Glühen des Rückstandes in einer Glasröhre mit ausgezogener Spitze. — Zerfällt, an der Luft geglüht, völlig in Brom und Mn_3O_4. LÖWIG, GORGEU (*Bull. soc. chim.* [2] **49**, (1888) 664; *Compt. rend.* **106**, (1888) 703). Entwickelt mit konz. H_2SO_4 Bromwasserstoff und Brom. LÖWIG. Sehr zerfließlich. BERTHEMOT. — Bildungswärme Mn, Br_2, aq = 106.12 Kal. THOMSEN (*Thermochem. Unters.* III. 271).

b) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Durch Verwittern des Tetrahydrates an der Luft. LESCOEUR (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2 (1894) 104).

Dampftension von $MnBr_2,H_2O$ nach LESCOEUR:

bei Temp.	20	60	100	140	150	155	160°	
der gesätt. Lsg.	5	40	200	—	—	—	—	mm.
des festen Salzes	—	—	—	56	99	122	156	mm.

c) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Man löst $MnCO_3$ in einer Lsg. von HBr. LÖWIG, oder digeriert Mn mit Br und W., BERTHEMOT. Bromwasser verwandelt MnO in schwarzes Dioxydhydrat und in sich lösendes $MnBr_2$. BALARD (*J. prakt. Chem.* **4**, (1835) 178). Die Lsg. liefert beim Abdampfen in gelinder Wärme ein hellrotes Pulver, LÖWIG, wasserhaltige kleine Nadeln, BERTHEMOT. Monokline Tafeln, isomorph mit $MnCl_2,4H_2O$. a : b : c = 1.1650 : 1 : 0.6483; β = 99°6'. Beobachtete Formen: a {100}, m {110}, q {011}, o {111}, w {$\bar{1}$11}. Tafelig nach a. (110) : (100) = *49°0'; (011) : (0$\bar{1}$1) = *65°0'; (011) : (100) = 82°20'; (111) : (1$\bar{1}$1) = 55°15'; ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 61°50'. MARIGNAC (*Ann. min.* [5] **12**, 7 (1857). Etwas lebhafter rosenrot als das Chlorid und noch zerfließlicher. MARIGNAC (*Ann. min.* [5] **12**, 7; *J. B.* **1857**, 208). Schmeckt stechend. Beim Erhitzen schmilzt es zuerst in seinem Kristallwasser und gibt dann a). BERTHEMOT. Schmilzt bei 64.3° und zersetzt sich dabei zu dem niederen Hydrat, einem rosaroten Pulver. Aus dem Filtrate scheidet sich bei 0° Hexahydrat aus, auch beim Abkühlen der Lsg. auf —14° erhältlich. KUSNETZOFF (*J. russ. phys. Ges.* **29**, 288; *C.-B.* **1897**, II. 329).

Dampftension nach LESCOEUR (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, (1894) 103).

bei 20°	Gesätt. Lsg.	$MnBr_2$, 5.1 H_2O	4.1 H_2O	2.7 H_2O	1.5 H_2O	1.05 H_2O
mm	5	5	5.1	5.0	5.1	>2.3

bei 100°	Gesätt. Lsg.	festes Salz	$MnBr_2$, 1.1 H_2O
mm	202	200	50

bei 150°	$MnBr_2$, 0.98 H_2O	0.45 H_2O	0.05 H_2O.
mm	99	98	17

Ll. in W. ETARD, (*Compt. rend.* **98**, (1884) 993) (wo auch Zahlenbelege); unl. in flüssigem NH_3, GORE (*Proc. Roy. Soc.* **21**, (1873) 140); FRANKLIN u. KRAUS (*Americ. Chem. J.* **20**, (1898) 828); CENTNERSZWER (*J. russ. phys. Ges.* **33**, (1901) 545). — Kapillarität der Lsg.: VALSON (*Compt. rend.* **74**, (1872) 103).

			MARIGNAC.
Mn	55	19.16	19.86
2Br	160	55.75	55.69
$4H_2O$	72	25.09	
$MnBr_2,4H_2O$	287	100.00	

d) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Vgl. c). KUZNETZOFF.

B. *Bromide höherer Oxydationsstufen.* — Mn_3O_4, Mn_2O_3 und MnO_2 liefern mit HBr und Ae. grüne, leicht zersetzbare Lsgg., welche Au lösen. Die mit MnO_2 erhaltene Lsg. enthält auf 55 T. Mangan 334 (4 Mol. = 320) Brom. Mit den genannten Oxyden und rauchender HBr entstehen Lsgg., welche wenig Ae. grün färben; weiterer Zusatz von wasserfreiem Ae. ändert die Farbe dieser, so wie die der ursprünglich mit Ae. dargestellten Lsgg. in violett. Auch sonst verhalten sie sich wie die entsprechenden Chlorverbindungen (III, 2, 303 f.). NICKLÈS — MEYER u. BEST, (*Z. anorg. Chem.* **22**, (1899) 182), erhielten durch Lösen von frisch gefälltem MnO_2 in ätherischer oder alkoholischer HBr braune Lsgg., deren Farbe jedoch von freiem Br herrührte und die kein höheres Oxyd enthielten.

C. *Manganobromat.* — Die Lsg. von $MnCO_3$ in wäßriger $HBrO_3$ zersetzt sich wenige Augenblicke nach ihrer Bildung unter Freiwerden von Br und Fällung sämtlichen Mangans als Dioxydhydrat. RAMMELSBERG (*Pogg.* **55**, (1842) 66).

Mangan und Jod.

A. *Manganojodid.* MnJ_2. a) *Wasserfrei.* — Die Lsg. von $MnCO_3$ in wäßriger HJ gibt eine weiße, kristallinische (rosenrote, blättrige, MARIGNAC) M. von etwas zusammenziehendem Geschmack, LASSAIGNE, die sich an der Luft bräunt, MARIGNAC, bei Luftabschluß ohne Zersetzung schmelzbar ist, bei

Luftzutritt in Joddampf und MnO [?] zerfällt. Lassaigne, Gorgeu. — Ziemlich l. in flüssigem NH_3, Franklin u. Kraus, (*Americ. Chem. J.* **20**, (1898) 828), fast unl. in Arsenjodid. Walden (*Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 371). — Sehr zerfließlich, ll. in W. zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Abdampfen weiße Nadeln liefert. Die Lsg. zersetzt sich an der Luft etwas unter Abscheidung brauner Flocken. Br und Cl, sowie konz. HNO_3 oder H_2SO_4 machen daraus das J frei. Lassaigne. Löslichkeit in W.: Etard (*Compt. rend.* **98**, (1884) 993). Kapillarität der Lsg.: Valson (*Compt. rend.* **74**, (1872) 103).

Aus der Messung der Dampftension geht die Existenz von Hydraten mit 1, 2, 4 und 6 Mol. H_2O hervor. Lescoeur (*Ann. Chim. Phys* [7] 2, (1894) 110).

Dampftension der Hydrate und der gesätt. Lsg. nach Lescoeur:

Temp.	20°	50°	60°	66°	80°	100°	110°	120°	130°	133°	
MnJ_2,H_2O	—	—	—	—	—	—	—	130	180	198	mm
$MnJ_2,2H_2O$	—	—	—	19	—	47	91	112	—	—	mm
$MnJ_2,4H_2O$	—	5	—	—	34	83	135	—	—	—	mm
Gesätt. Lsg.	ca. 3.5	7	13	—	—	42.5	104	154	210	—	mm

			Lassaigne.
Mn	55	17.8	17.62
2J	254	82.2	82.38
MnJ_2	309	100.0	100.00

b) *Mit 4 und 6 Mol. H_2O.* — Eine bei 0° gesättigte Lsg. wird auf —5° abgekühlt, wobei sich anfangs kleine Blättchen des Tetrahydrats, dann das Hexahydrat abscheidet. Prismatische, farblose Säulen, geht bei − 2.7° in Tetrahydrat über. Kusnezow (*J. russ. phys. Ges.* **32**, 290; *C.-B.* **1900**, II. 525).

c) *Mit 9 Mol. H_2O.* — Eine Lsg. von entsprechender Konz. wird auf —20.5° abgekühlt. Auch aus einer Lsg. von MnJ_2 in nur 8 Mol. H_2O bei —20° durch Impfen erhältlich. Täfelchen; schmilzt bei —9.3° ohne Abscheidung fester Substanz. Kusnezow.

Wird sehr fein gepulverter Braunstein mit kalter HJ geschüttelt, so entsteht eine dunkelgelbrote Lsg., welche sich beim Erwärmen rasch unter Jodentwicklung und B. von MnJ_2 zersetzt. Lassaigne. — Mn_2O_3 und MnO_2 in Ae. verteilt, liefern beim Einleiten von HJ grüne, sehr leicht zersetzbare Flüssigkeiten, welche durch Au unter Bildung von AuJ zerlegt werden. Trockenes Stärkepapier wird durch dieselben nicht gebläut, feuchtes dagegen bald. W. und gesättigte wss. Jodkaliumlsg. zersetzen. Noch leichter zersetzbar sind die bei Anwendung von A. erhaltenen Lsgg. Nikès.

B. *Manganojodat.* $Mn(JO_3)_2$. — Man vermischt sehr heiße konz. Lsgg. von Manganoacetat und $NaJO_3$. Rammelsberg (*Pogg.* **44**, (1838) 558). — Durch Auflösen von $MnCO_3$ in Jodsäure oder durch Vermischen von Alkalijodat mit Manganosalzen wird ein blaßrotes Kristallpulver erhalten. Vermischt man eine verd. kochende Lsg. von $Mn(NO_3)_2$ mit viel HNO_3, dann mit Alkalijodat, so liefert das Gemisch bei langsamem Verdunsten bei 60 bis 70° kleine, glänzende, rote Kristalle. Ditte (*Recherches sur l'acide iodique, Paris* **1870**, 72; *Ann. Chim. Phys.* [6] **21**, (1890) 157). — Hinterläßt beim Glühen Mn_3O_4, frei von Jod. Rammelsberg. Ditte. Löst sich in etwa 200 T. Wasser. Rammelsberg. Unl. in Wasser und HNO_3, selbst beim Kochen. Kochende verd. H_2SO_4 zersetzt. Absorbiert gepulvert kein NH_3 und löst sich nicht. Ditte.

			Rammelsberg.	Ditte.
MnO	71	17.12	17.63	17.21
J_2O_5	334	82.88		82.91
$Mn(JO_3)_2$	405	100.00		100.12

C. *Manganijodat.* — Kocht man eine ziemlich konz. Lsg. von HJO_3 mit Mangandioxydhydrat, dargestellt durch Einw. von $KMnO_4$ auf ein Manganosalz, so erhält man eine dunkelbraune Lsg., die mit W. zerfällt und aus welcher sich keine Verbindung erhalten läßt. Vgl. jedoch bei D. und E., ferner bei $2KJO_3,Mn(JO_3)_4$ und $Ba(JO_3)_2,Mn(JO_3)_4$.

D. *Ammoniummangandioxydjodat.* $2NH_4JO_3,Mn(JO_3)_4$. — Darst. analog der des entsprechenden Kaliumsalzes (vgl. daselbst). Braunviolettes Pulver,

dem Kaliumsalz durchaus ähnlich, jedoch kleiner kristallisiert. BERG (*Compt. rend.* **128**[a], (1899) 674).

E. *Manganomangandioxydjodat.* $Mn(JO_3)_2,Mn(JO_3)_4$ (?) — Darstellung analog derjenigen von $Ba(JO_3)_2,Mn(JO_3)_4$ (vgl. bei Mn u. Ba). Bald graulilafarbenes Pulver, aus einzelnen sehr kleinen mikroskopischen Nädelchen bestehend, bald tief braunviolett, unter dem Mikroskop halbkugelig verwachsene Nadeln. Die Abweichung in der Farbe rührt nur von der verschiedenen Konsistenz her. Vielleicht eine Verbindung des dreiwertigen Mn, da sie äußerlich von den analogen des vierwertigen verschieden ist. BERG (*Compt. rend.* **128**[a], (1899) 675).

F. *Manganiperjodsäure.* H_2O,Mn_2O_3,J_2O_7. — Alkaliperjodate erzeugen in neutralen Lsgg. von Manganosalzen einen Nd. von Mangandioxydhydrat, mit etwas Manganojodat. Perjodsäure mit $MnCO_3$ verhält sich ebenso. RAMMELSBERG (*Pogg.* **134**, 528; *J. B.* **1868**, 169). — Versetzt man aber eine mit HNO_3 oder H_2SO_4 stark angesäuerte Lsg. von $MnSO_4$ oder $Mn(NO_3)_2$ mit Perjodsäure, so erhält man in der Kälte nach einiger Zeit, bei 45° sofort einen intensiv roten Nd. Derselbe wird beim Verweilen in der Mutterlauge, besonders oberhalb 45°, dunkler, da das gleichzeitig vorhandene Manganosalz reduzierend wirkt. Er ist selbst in heißer verd. oder konz. HNO_3, sowie in kochender verd. H_2SO_4, ebenso wie in W. ganz unl. und daher gegen reduzierende Reagentien sehr widerstandsfähig. (Vgl. das K- und Na-Salz, PRICE (*Am. Chem. J.* **30**, (1903) 182).

G. *Jodtrichlorid-Manganochlorid.* $2JCl_3,MnCl_2,8H_2O$. — Man fügt zu einer Lsg. von 12 g $MnCl_2,4H_2O$ in 10 ccm W. 22 g J und leitet bei gewöhnlicher Temp. Cl ein, bis alles J gelöst ist. Sollte hierbei das Doppelsalz bereits auskristallisieren, so ist es durch Erwärmen in Lsg. zu bringen, worauf man es im Cl-Strom erkalten läßt. Orangerote, feine Nadeln; sehr beständig. WEINLAND u. SCHLEGELMILCH (*Z. anorg. Chem.* **30**, (1902) 139).

		WEINLAND u. SCHLEGELMILCH.	
Mn	7.48	7,4	7.7
Cl	38.50	37.9	37.9
J	34.45	35.4	34.9
H_2O	19.57		
$2JCl_3,MnCl_2,8H_2O$	100 00		

Mangan und Phosphor.

A. *Manganphosphid.* a) Mn_3P_2. — Man erhitzt im zugeschmolzenen Rohr aus böhmischem Hartglase $MnCl_2$ mit P in einer H-Atmosphäre auf die Erweichungstemp. des Glases. Durch anhaltendes Waschen mit W. zu reinigen. — Kleine, sehr dünne Nadeln von starkem Lichtbrechungsvermögen, stark abgeplattet, ähnlich dem Manganit, doch mit Längsstreifung. Wird von Königswasser angegriffen, nicht von HNO_3; oxydiert sich langsam beim Erhitzen an der Luft; Cl wirkt leicht unter Glüherscheinung ein. GRANGER (*Compt. rend.* **124**, (1897) 190).

		GRANGER.
Mn	72.65	72.70
P	27.35	26.46
Mn_3P_2	100.00	99.16

b) Mn_6P_2. — Beim Erhitzen des (etwas Kohle und Silicium enthaltenden) Mangans in P-Dampf bei kaum beginnender Rotglut wird unter lebhafter Feuererscheinung Mn_6P_2 gebildet. — Spez. Gew. 4.94; unl. in HCl, ll. in HNO_3. A. SCHRÖTTER (*Ber. Wien. Akad.* **1849**, 1, 305; *J. B.* **1849**, 246).

			Schrötter.
6Mn	330	84.18	83.36
2P	62	15.82	16.64
Mn_6P_2	392	100.00	100.00

c) *Phosphide unbestimmter Zusammensetzung.* — α) Durch Glühen von Mn mit gleichviel glasigem Phosphor (mit oder ohne $^1/_{16}$ Kohlenstaub), oder durch Aufstreuen von P auf glühendes Mn erhält man eine weiße, metallglänzende, spröde M. von körnigem Gefüge, leichtflüssiger als Mangan, an der Luft unveränderlich. Pelletier. Troost u. Hautefeuille erhielten mit ihrem Mangankarbid (s. Mn u. C) ein durch feuchtes $HgCl_2$ schwer angreifbares Manganphosphid. — β) Leitet man PH_3 über erwärmtes $MnCl_2$ und entzieht der M. unzersetzt gebliebenes $MnCl_2$ durch W., so bleibt schwarzes, metallglänzendes Manganphosphid zurück; vor dem Lötrohr kein Phosphorflämmchen zeigend, in HCl unl. H. Rose (*Pogg.* **24**, 335). — γ) 10 T. reiner geglühter Braunstein, mit 10 T. Beinasche, 5 T. Quarzsand und 3 T. geglühtem Kienruß liefern im verklebten hessischen Tiegel etwa eine Stunde der Roheisenschmelzhitze ausgesetzt unter einer braunen, durchsichtigen Schlacke einen wohlgeflossenen Regulus von grauem, sehr sprödem Manganphosphid, der auf der Oberfläche verwebte Kristallnadeln, im Innern zuweilen Höhlungen mit isolierten, glänzenden, unbestimmbaren Kristallen zeigt. D. des kompakten 5.951. Luftbeständig. Verglimmt, wenn es als Pulver an der Luft erhitzt wird. Verbrennt mit intensivem Licht beim Glühen mit KNO_3. Enthält 82 % Mn auf 18 % P, ist aber nicht homogen, da HCl unter Entw. von nicht selbstentzündlichem PH_3 nur 34.5 % mit 24 % Mn (wahrscheinlich Mn_3P_2) aufnimmt, während der Rückstand erst in HNO_3 löslich ist. Bei anderen Versuchen variierte das Verhältnis zwischen in HCl Löslichem und Unlöslichem. Wöhler u. Merkel (*Ann.* **86**, 371; *J. B.* **1853**, 359). — δ) Aus einem Gemenge von 10 T. geglühtem Manganophosphat, 3 T. geglühtem Kienruß und 2 T. kalziniertem Borax, welches im Kohlentiegel der Windofenhitze ausgesetzt wurde, erhält man ein ganz ähnliches Manganphosphid. Wöhler u. Merkel. Wasserfreies Manganopyrophosphat in einem mit Zuckerkohle ausgefütterten Tiegel 1 $^1/_2$ Stunde im Gebläseofen erhitzt, liefert einen geschmolzenen Regulus, von grüner, kristallinischer Schlacke (aus mehr oder weniger basischem Manganophosphat bestehend) umgeben und davon leicht zu trennen. Dem grauen Gußeisen ähnlich, sehr spröde, an der Luft unveränderlich, löst es sich nur teilweise in HCl oder H_2SO_4, leicht in Königswasser, auf welchem das Pulver verbrennt, leicht beim Behandeln mit J und W. Anscheinend ein Gemenge von Mn_3P_2 und Mn_4P_2 in wechselnden Verhältnissen. Struve (*Petersb. Acad. Bull.* **1**, 470; *J. B.* **1860**, 78). — ε) Metallreiche Phosphide lassen sich aus $Mn_3(PO_4)_2$ nach dem aluminothermischen Verfahren gewinnen. Matignon u. Trannoy (*Compt. rend.* **141**, (1905) 190). — Vgl. auch v. Jüptner (*Oesterr. Z. Berg. Hütt.* **42**, (1894) 208). —

B. *Manganohypophosphit.* $Mn(H_2PO_2)_2,H_2O$. — 1. Aus $Ba(H_2PO_2)_2$ und $MnSO_4$. Wurtz (*Ann. Chim. Phys.* [3] **16**, 195). Rammelsberg (*Ber. Berl. Akad.* **1872**, 436; *J. Chem. Soc.* [2] **11**, 1). — 2. Durch längeres Kochen von $Ca(H_2PO_2)_2$ mit Manganooxalat. H. Rose (*Pogg.* **12**, (1827) 87). — Nach Wurtz rosenrote, glänzende, luftbeständige Skalenoeder, nach Rammelsberg sehr kleine, anscheinend monokline Prismen mit auf die scharfe Kante aufgesetzter Basis. Nach Rose amorph. — Verliert kein W. bei 100°, bei 150° 9 %, Wurtz; bei 180 bis 200° 9.85 %, Rammelsberg (1 Mol. = 8.87), bei weiterem Erhitzen entweicht unter Aufblähen leichtentzündlicher Phosphorwasserstoff, H. Rose; es entweicht ein Gas, das sich gewöhnlich nicht an der Luft entzündet. Rammelsberg. Der Rückstand ist weiß, nach dem Erkalten rötlich, er enthält außer 2.82 % freiem P 81.07 % Phosphat, worin 29.73 % Mn und 20.14 % P, und besteht folglich aus $2Mn_2P_2O_7,Mn(PO_3)_2$ nebst Phosphor. Rammelsberg.

	Bei 100°.		Wurtz.
MnO	71	34.97	34.74
6H	6	2.96	2.89
2P	62	30.54	
4O	64	31.53	
$Mn(H_2PO_2)_2,H_2O$	203	100.00	

C. *Manganophosphit.* $MnHPO_3,H_2O$. — Die durch Auflösen von PCl_3 in W. entstehende Flüssigkeit scheidet mit NH_3 neutralisiert und mit Manganosalz vermischt C. als rötlichweißen Nd. ab. H. Rose (*Pogg.* **9**, (1826) 33 u. 224). Rammelsberg (*Pogg.* **131**, (1867) 376). Oder man löst $MnCO_3$ in wäßriger H_3PO_3 und neutralisiert fast mit Na_2CO_3. — Rötlichweißes,

lockeres Pulver, welches bis zu 200° 11.68 % W. (1 Mol. = 11.76) verliert, von dem 1/3 über konz. H_2SO_4 fortgeht. RAMMELSBERG. Das Salz, in einer Retorte geglüht, zeigt öfters plötzliche Feuererscheinung, besonders wenn es zuvor vollkommen getrocknet war; hierbei entwickelt es H, welcher etwas P fortführt, und läßt etwas roten P sublimieren. H. ROSE. RAMMELSBERG. Der im Mittel 98.69 % des wasserfreien Salzes (Ber. 99.26) betragende Rückstand ist ein braunes Gemenge von in HCl löslichem $Mn_2P_2O_7$ und darin unlöslichem Manganphosphid und enthält im Mittel 41.45 % Mn und 23.62 P (Ber. für $3Mn_2P_2O_7 + MnP$ = 41.05 u. 23.13); daher ist die Zers. wahrscheinlich: $7MnHPO_3 = 3Mn_2P_2O_7 + MnP + 7H$. RAMMELSBERG. — Löst sich schwierig in W., dagegen in einer Lsg. von $MnCl_2$ oder $MnSO_4$. H. ROSE. Die Lsg. reagiert erst nach einiger Zeit mit K_2S. VANINO (*Pharm. Centralh.* **40**, (1899) 637).

Wie getrocknet?			H. ROSE.
2MnO	142	49.31	50.19
P_2O_3	110	38.19	38.02
$2H_2O$	36	12.50	11.79
$2MnHPO_3,H_2O$	288	100.00	100.00

Oder:		Bei 200°.	RAMMELSBERG (Mittel)
Mn	55	40.74	40.38
H	1	0.74	
P	31	22.96	22.83
3O	48	35.56	
$MnHPO_3$	135	100.00	

RAMMELSBERG's Salz gab durch Verdunsten mit HNO_3 und Erhitzen 103 % (Ber. 105.19), ROSE's 99.24 (Ber. 98.61) % $Mn_2P_2O_7$.

D. *Manganoorthophosphat.* a) $Mn_3(PO_4)_2$. (*Tertiäres, gesättigtes Salz.*) α) *Wasserfrei.* — 1. Beim Glühen des wasserhaltigen Salzes. — 2. Bei lang andauerndem Weißglühen von $Mn_2P_2O_7$ in trockenem H, wobei sich PH_3, roter P und P_2O_5 verflüchtigen: $3Mn_2P_2O_7 = 2Mn_3(PO_4)_2 + P_2O_5$. STRUVE (*Bull. Petersb. Acad.* **1**, 239; *J. B.* **1860**, 73).

			STRUVE (2).
3MnO	213	60	62.35
P_2O_5	142	40	39.94
$Mn_3(PO_4)_2$	355	100	102.29

Der Ueberschuß rührt von an der Wandung des Porzellanrohres gebildetem Manganphosphid her. STRUVE.

β) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Beim Erhitzen von γ) mit W. auf 250°. — Verliert beim Glühen 5.3 % H_2O (Ber. 5.28). DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] **61**, 434; *J. B.* **1860**, 72).

γ) *Mit 3 Mol. H_2O.* — 1. $MnHPO_4$ verwandelt sich beim Erhitzen mit Wasser schon unter 100°, schnell bei 100° bis 140° in γ), wobei die Flüssigkeit stark sauer wird. Auch beim Kochen von $MnCO_3$ mit überschüssiger H_3PO_4 entsteht γ), kleine, sehr glänzende Kristallkörner bildend. DEBRAY. In beiden Fällen erhielten ERLENMEYER u. HEINRICH nur 5/6-gesättigtes Salz b). — 2. Beim Erhitzen von ζ) auf 100°. ERLENMEYER u. HEINRICH. Vgl. ζ). — Natürlich als *Reddingit.* Er kommt gewöhnlich derb, selten kristallisiert vor. Rhombisch. Isomorph mit Skorodit und Strengit. a : b : c = 0.8676 : 1 : 0.9485. Oktaederähnliche Kombination von {111} vorherrschend und {212}. (111) : ($\bar{1}$11) = *76°50'; (111) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = *110°43'. Härte 3 bis 3½. Spez. Gew. 3.1. Rosenrot bis gelblich, durch Zersetzung oft dunkler. Glasglanz. BRUSH u. DANA (*Z. Kryst.* **2**, 548; *J. B.* **1878**, 1235).

			Mittel. DEBRAY.	(Reddingit). WELLS.
3Mn	213	52.08	53.15	46.29
P_2O_5	142	34.72		34.52
$3H_2O$	54	13.20	13.23	13.08
$Mn_3(PO_4)_2$	409	100.00	FeO	5.43
			CaO	0.78
			Na_2O	0.31
				100.41

Die Analyse des Reddingits von WELLS (bei DANA u. BRUSH) ist nach Abzug von 12.08 % Quarz berechnet. — BERZELIUS (*Lehrb.* 5. Aufl. **3**, 539) hielt ζ) für 2/3-gesättigtes Salz.

δ) *Mit* $3^1/_2$ *Mol.* H_2O. — Beim Trocknen von ε) oder ζ) über konz. H_2SO_4. ERLENMEYER u. HEINRICH (*Ann.* **190**, 208; *J. B.* **1877**, 255).

ε) *Mit* $4^1/_2$ bis $5^1/_2$ *Mol.* H_2O. — Beim Behandeln von $MnHPO_4$ mit kaltem W., so lange letzteres noch saure Reaktion annimmt. — Verfilzte Nadeln, welche je nach dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft $4^1/_2$ bis $5^1/_2$ Mol. W. enthalten. Verwittert an der Luft, über konz. H_2SO_4 entsteht δ) mit 15.37 % H_2O (Ber. 15.07). Enthält in lufttrockenem Zustande 48.5 % MnO, 33.03 P_2O_5 und in verschiedenen Proben 20.28 und 22.41 % H_2O (Ber. für das Salz mit $4^1/_2H_2O$: 48.85 u. 32.57, mit $5H_2O$: 20.22, mit $5^1/_2H_2O$: 21.80). ERLENMEYER u. HEINRICH.

ζ) *Mit 7 Mol.* H_2O. — Beim Fällen von $MnSO_4$ mit überschüssigem Na_2HPO_4. — Weißer Nd., BERZELIUS, der auch u. d. M. amorph erscheint, HEINTZ (*Pogg.* **74**, 449; *J. B.* **1847** u. **1848**, 342). — Verliert über konz. H_2SO_4 13.15 % H_2O ($3^1/_2$ Mol. = 13.09), bei 100° 14.78 % (4 Mol. = 14.96), ERLENMEYER u. HEINRICH, bei 110 bis 120° 15.90 %, beim Glühen die Gesamtmenge, HEINTZ. — Eine kochende Lsg. von KOH entzieht die H_3PO_4 vollständig. BERZELIUS. Wird durch W. nicht zersetzt, auch nicht durch NaH_2PO_4, wohl aber sogleich durch Na_2HPO_4 unter B. von $Mn(OH)_2$ oder bei Luftzutritt von Manganihydroxyd. JOULIN (*Ann. Chim. Phys.* [4] **30**, (1873) 272). NH_3 verwandelt in NH_4MnPO_4. HEINTZ. W. löst sehr wenig, BERZELIUS, A. nicht, Essigsäure ziemlich leicht, starke Mineralsäuren lösen leicht, HEINTZ, wäßrige SO_2 löst leicht, GERLAND (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, 97; *J. B.* **1871**, 280). $(NH_4)_2CO_3$ löst etwas, beim Kochen fällt aber das Gelöste wieder aus, BERZELIUS, NH_4Cl und NH_4NO_3 lösen nur teilweise, BRETT, ebenso $(NH_4)_2SO_4$ und Ammoniumsuccinat in der Kälte oder beim Erhitzen. WITTSTEIN. PbO_2 färbt violettgrau. Bei gelindem Erwärmen mit HCl entsteht dann eine braune Flüssigkeit, aus welcher sich ein schwarzbrauner, kristallinischer Nd. absetzt. BRAUN (*Z. anal. Chem.* **7**, (1868) 340; *J. B.* **1868**, 228).

	ζ)		HEINTZ (Mittel).	ERLENMEYER u. HEINRICH (Mittel).
3MnO	213	44.29	43.79	43.88
P_2O_5	142	29.52	29.57	29.93
$7H_2O$	126	26.19	27.03	26.25
$Mn_3(PO_4)_2,7H_2O$	481	100.00	100.39	100.06

b) $Mn_3(PO_4)_2,Mn_2H_2(PO_4)_2,4H_2O$. ($^5/_6$-*gesättigtes, Ditrimanganophosphat.* ERLENMEYER u. HEINRICH). — 1. Man kocht das feingepulverte Salz c) mit W. bis zum Aufhören der sauren Reaktion. Auch bei wiederholtem Zerreiben und Kochen mit W. wird das so erhaltene Prod. nicht weiter verändert. Vgl. a, γ, (1). — 2. Die saure Mutterlauge vom $^2/_3$-gesättigten Salze c), Darst. (3), wird mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht. — Nach (1) mikroskopisch kleine Prismen, nach (2) relativ große und deutlich ausgebildete, rosafarbene, luftbeständige, monokline Kristalle. a : b : c = 1.9927 : 1 : 1.7122; β = 97°34'. Beobachtete Formen: p{110}, c{001}, a{100}, d{10$\bar{1}$}. Prismatisch nach der c-Achse. (100) : (001) = *82°26'; (110) : (1$\bar{1}$0) = *126°18'; (100) : (10$\bar{1}$) = *47°41'; Messungen wegen der Kleinheit der Kristalle nur angenähert. HAUSHOFER (*Ann.* **190**, (1877) 201). Wird durch Kalium nicht zersetzt; verliert erst über 150° W. und wird beim Glühen undurchsichtig, ohne zu schmelzen. ERLENMEYER u. HEINRICH.

			ERLENMEYER u. HEINRICH.		
				Mittel.	
	b)		(1)	(1)	(2)
5MnO	355	48.70	47.62	47.90	48.26
$2P_2O_5$	284	38.96	40.60	39.37	39.24
$5H_2O$	90	12.34	13.00	13.08	12.42
$Mn_3(PO_4)_2,Mn_2H_2O(PO_4)_2,4H_2O$	729	100.00	101.22	100.35	99.92

Die zweite Analyse von (1) bezieht sich auf wiederholt mit W. gekochtes Salz.

in wss. SO_2 gibt beim Kochen schöne perlglänzende Blättchen (wahrscheinlich von b), PAHL). Enthält, bei 100° getrocknet, 16.54 % H_2O (*Ber.* 15.98). SCHWARZENBERG.

b) $MnH_2P_2O_7,4H_2O$. (*Halbgesättigtes.*) — Aus der Lösung von a, ββ) in Oxalsäure scheiden sich beim Abdampfen mkr. rhombische, von einem Doma begrenzte Prismen aus. Scheint sich auch aus der Lsg. von a, ββ) in SO_2 abzuscheiden, wird aber dann schwierig schwefelsäurefrei erhalten. Schmilzt nicht bei Rotglut. In W. l., PAHL (*Oefvers. of Sv. Vet. Ak. Förh.* **1873**, Nr. 7, 45).

			PAHL.
MnO	71	23.43	23.79
P_2O_5	142	46.87	
$5H_2O$	90	29.70	29.83
$MnH_2P_2O_7,4H_2O$	303	100.00	

F. *Manganometaphosphat* $Mn(PO_3)_2$. a) *Dimetaphosphorsaures*, vgl. jedoch b). α) *Wasserfrei.* — 1. Man erhitzt $MnSO_4$ (oder ein anderes Manganosalz, FLEITMANN) mit überschüss. H_3PO_4 auf 316°. MADDRELL (*Ann.* **61**, 58; *J. B.* **1847** u. **1848**, 356). Die B. erfolgt unter ähnlichen Erscheinungen wie die des entsprechenden Cuprisalzes, doch löst sich das Mangansalz in der überschüss. H_3PO_4 beim Glühen weniger leicht als das Kupfersalz. FLEITMANN (*Pogg.* **78**, 349; *J. B.* **1849**, 240). — 2. Hinterbleibt beim Glühen von β). FLEITMANN. — Weißes, MADDRELL, rötlichweißes Pulver, welches bei der Hitze der Berzeliuslampe nicht schmilzt. Unl. in W. und verdd. Säuren. FLEITMANN. Löst sich in konz. H_2SO_4. MADDRELL. Wird durch Erwärmen mit $(NH_4)_2S$ oder Na_2S wenig zersetzt, durch Digestion mit Na_2CO_3 (nach 1. oder 2. dargestellt) in $(NaPO_3)_2$ verwandelt. FLEITMANN.

			MADDRELL.
2MnO	142	33.33	33.22
$2P_2O_5$	284	66.67	
$[Mn(PO_3)_2]$	426	100.00	

β) *Mit 4 Mol.* H_2O. — Aus dem Gemisch von mäßig konz. Ammoniumdimetaphosphat und überschüss. $MnCl_2$ scheiden sich bei einigem Stehen, nötigenfalls nach Zusatz von A. rundliche, rötlichweiße Kristalle dieses Salzes aus. — Verliert beim Glühen 26.01 % W. ohne sonstige Veränderung. FLEITMANN (*Pogg.* **78**, 257; *J. B.* **1849**, 238).

			FLEITMANN.
2MnO	142	24.91	24.75
$2P_2O_5$	284	49.82	
$8H_2O$	144	25.27	26.01
$[Mn(PO_3)_2],4H_2O$	570	100.00	

HOLLANDER (bei TAMMANN) fand 27.29 % H_2O; TAMMANN gibt dem Salz die Formel $1.5[Mn(PO_3)_2],6.5H_2O$, die 26.83 % H_2O erfordern würde.

b) *Manganotrimetaphosphat.* $[Mn(PO_3)_2]_{1.5}$. α) *Wasserfrei.* — Nach TAMMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 423) ist das unter a) beschriebene Salz FLEITMANN's ein Trimetaphosphat.

β) *Mit 4.5 Mol.* H_2O. — Durch Umsetzung des Natriumtrimetaphosphats von FLEITMANN u. HENNEBERG, (vgl. Bd. II, 1, 403) mit $MnCl_2$ oder $MnSO_4$. — Schmilzt bei heller Rotglut; in 1 l. W. von 20° lösen sich 9.7 g. TAMMANN u. KLEMM (*J. prakt. Chem.* **45**, (1892) 425).

		TAMMANN u. KLEMM
MnO	26.59	26.93
P_2O_5	53.19	51.96
H_2O	20.22	20.73
$1.5[MnO,P_2O_5,3H_2O]$	100.00	99.62

γ) *Mit 5.5 Mol.* H_2O. — $[NaPO_3]_3$ fällt $MnSO_4$ nicht. H. ROSE (*Pogg.* **76**, (1849) 8). Aus den gemischten Lsgg. von $[NaPO_3]_3$ und $MnCl_2$ kristallisiert

nach einiger Zeit γ) in kleinen, schiefen, anscheinend triklinen, farblosen Prismen. — Verliert beim Erhitzen sein Kristallwasser, schmilzt nicht beim Glühen, wird weißgrau und unl. in SS., selbst in Königswasser. Zersetzt sich nur schwierig beim Schmelzen mit Na_2CO_3. — Schwer in k. und w. W. lösl., leichter in k., leicht in kochender HCl. Die k. wss. Lsg. gibt erst nach einigem Stehen oder beim Erwärmen Ndd. mit NH_3 $(NH_4)_2S$ und NaOH; mit Na_2CO_3 entsteht erst beim Kochen eine Fällung. LINDBOM (*Lunds Univers. Årskr.* 1874).

Leitfähigkeit in wss. Lsg.: WIESLER (*Z. anorg. Chem.* 28, (1901) 199):

v	32	64	128	256	516	1024	2048	$\Delta\lambda_{1024}-\lambda_{32}$
μ	33.6	39.7	47.8	58.0	71.3	90.3	111.7	56.5

			LINDBOM. Mittel.	WIESLER.
3MnO	213	25.45	25.67	23.63
$3P_2O_5$	426	50.89	51.50	50.54
$11H_2O$	198	23.86	23.95	23.87
$1.5[Mn(PO_3)_2],5.5H_2O$	837	100.00	101.12	100.04

c) *Manganohexametaphosphat.* $3MnO,3P_2O_5$. — $[NaPO_3]_6$ fällt $MnSO_4$ weiß, der Nd. wird beim Schütteln zum Oel, das sich in überschüssigem Natriumsalz löst. Aus dieser Lsg. scheidet $(NH_4)_2S$ MnS ab. H. ROSE (*Pogg.* 76, (1849) 4). — ROSE-FINKENER (*Handb.* 1, 229). Wird aus seiner Lsg in HNO_3 durch $(NH_4)_2S$ unverändert gefällt, ohne B. von MnS. OTTO. Wird bei längerem Schütteln mit PbO_2 grauviolett; HCl erzeugt dann beim Erwärmen eine intensiv rotviolette Lsg. BRAUN (*Z. anal. Chem.* 7, 340; *J. B.* 1868, 227). — Man vermischt die konz. Lsgg. von $MnSO_4$ und $(NaPO_3)_6$, wobei eine milchige, weißrötliche Trübung entsteht, die sich nach längerem Stehen zu einer klebrigen, rosagefärbten M. absetzt. Dieselbe ist, da etwas lösl., vorsichtig mit W. zu waschen. Trocknet an der Luft ziemlich schnell zu einem hellrosafarbenen, durchsichtigen Glase, beim Trocknen in der Wärme bildet sich ein rötlich graues Pulver, das sich selbst bei 100° getrocknet noch feucht anfühlt und sich, solange noch warm, zu Klumpen zusammenballt, in der Kälte aber hart und spröde wird und dann in SS. ll., in W. unl. ist. Schmilzt beim Glühen zu einem schwach rötlichen Glase. LÜDERT (*Z. anorg. Chem.* 5, (1893) 36).

		LÜDERT.	
$3P_2O_5$	66.67	65.85	66.47
3MnO	33.33	34.15	33.53
$3[MnO,P_2O_5]$	100.00	100.00	100.00

Das Salz enthält wechselnde Mengen W., obige Zahlen sind auf wasserfreies Salz umgerechnet.

d) *Mangandekametaphosphat.* $5MnO,5P_2O_5,12H_2O$. — Das durch Erhitzen des Ammoniumdimetaphosphats von FLEITMANN auf 200° entstehende Ammoniumsalz wird in kalten W. mehrere Wochen mit $MnSO_4$ behandelt, wobei nur ein geringer Teil des NH_4 darin zurückbleibt, das bei längerem Digerieren jedenfalls auch verschwinden würde. — Das Ammoniummetaphosphat quillt in der Lsg. von $MnSO_4$ bald zu einer klaren, durchsichtigen M. von harzartiger Beschaffenheit auf, die sich in übersch. Mengen der Sulfatlsg. löst. Aus dieser Lsg. fällt beim Verdünnen mit W. ein flockiger Nd., der sich bald zu einer harzartigen, zähen M. vereinigt. TAMMANN (*J. prakt. Chem.* [2] 45, (1892) 450).

	TAMMANN.
MnO	26.53
$(NH_4)_2O$	1.19
P_2O_5	55.43
H_2O	15.77
	98.92

Für $5MnO,5P_2O_5,12H_2O$ berechnen sich: MnO 27.71 %, P_2O_5 55.43 %, H_2O 16.36 %.

G. *Manganiorthophosphat.* $Mn_2O_3,P_2O_5,2H_2O$. — Man versetzt eine Mischung von 1 T. krist. H_3PO_4 und 3 T. W. nach dem Erhitzen auf 100° mit einer konz. Lsg. von $Mn(NO_3)_2$ und erhitzt auf 100 bis 110°; nach einiger Zeit beginnt eine ruhige Entw. von Stickoxyden, und gleichzeitig scheidet sich das Salz in reichlicher Menge ab; durch stetes Umrühren ist das Anbacken des Nd. an dem Gefäß zu vermeiden, sollte es trotzdem eintreten, so darf der angebackene Teil nicht mit dem Hauptprodukt vermischt werden, da er weniger rein ist. Auch empfiehlt es sich, einen Ueberschuß von H_3PO_4 anzuwenden; durch Dekantieren mit W. zu waschen, bei 100 bis 110° zu trocknen. Grünlichgrau, von mehr oder weniger dunkler Farbe, kristallinisch. Verd. HNO_3 oder H_2SO_4 sind beim Kochen ohne Einw.; konz. H_2SO_4 gibt beim Kochen eine violette Lsg., darauf beim Stehen einen dunklen kristallinischen Nd. von $Mn_2O_3,4SO_3$; konz. HCl löst langsam unter Cl-Entw. — Verliert bei 300 bis 400° das W. erst sehr langsam, schneller bei dunkler Rotglut, gleichzeitig jedoch auch etwas O. Beim Glühen hinterbleibt $Mn_2P_2O_7$. — Ist in einer Schmelze von kristallisierter H_3PO_4 bei 110° mit violetter Farbe lösl. Erhitzt man weiter auf 170 bis 180°, indem man mehr des Salzes zusetzt, so scheidet sich nach Stehenlassen dieser gesättigten Lsg. bei 170 bis 190° ein penséefarbener Nd. aus, wahrscheinlich von $Mn_2H_2(P_2O_7)_2$. Bei 220° bildet sich jedoch das rote Salz von Laspeyres (vgl. S. 320). Christensen (*J. prakt. Chem.* [2] **28**, (1883) 22). — Molekularmagnetismus = 0.01084. Weber (*Ann. Phys.* [4] **19**, 1056; *C.-B.* **1906**, I. 1526).

	berechnet.	Christensen. gefunden.	
Mn	32.73	32.60	32.45
P_2O_5	42.26	42.10	42.05
O	4.77	4.83	
H_2O	10.71	10.72	

H. *Manganipyrophosphat.* a) *Neutrales.* $2Mn_2O_3,3P_2O_5$. α) *Mit 8 Mol. H_2O* (?). — Mn_3O_4, Gmelin, Mn_2O_3, Hermann, H. Rose, MnO_2, Gmelin, Alkalimanganate oder -permanganate, H. Rose (*Pogg.* **105**, 289; *J. B.* **1858**, 171), Manganosalze bei Zusatz von HNO_3 oder Nitraten, Barreswill (*Compt. rend.* **44**, 677; *J. B.* **1857**, 592), v. Kobell (*Bayr. Akad. Anz.* **1859**. Nr. 47 u. 48; *J. B.* **1859**, 656), mit konz. H_3PO_4 beinahe bis zum Glühen [auf 100° bis 110°, Laspeyres (*J. pr. Chem.* [2] **15**, 320)] erhitzt, liefern eine in der Hitze halbflüssige, beim Erkalten feste, lebhaft violette Masse. Gmelin. Hat man so lange geschmolzen, bis die Säure sich zu verflüchtigen beginnt, so ist die heiße M. tief blau, nach dem Erkalten schön purpurfarben. H. Rose. Sie gibt mit W. eine kolombinrote Lsg. Gmelin. Ueber das Verhalten derselben gegen Reagentien s. III. 2, 247. Ueber das Absorptionsspektrum s. Hoppe-Seyler (*J. prakt. Chem.* **90**, 303; *J. B* **1863**, 228). Die konz. Lsg. trübt sich nach einigen Tagen, die mit etwa sechs Vol. W. verdünnte hält sich. v. Kobell. Bei längerem Stehen der roten Lsg. setzen sich hellbraunrote Kristallkörner ab, Gmelin, die sich leicht auswaschen lassen, aber mit etwas schwarzer Substanz, wahrscheinlich Mangandioxydhydrat, vermischt sind und daher wechselnde Zusammensetzung zeigen (gef. 37.35 u. 35.12% Mn_2O_3, 48.99 bis 49.91 P_2O_5). Hermann (*Pogg.* **74**, 303; *J. B.* **1847** u. **1848**, 343). Für $2Mn_2O_3,3P_2O_5,8H_2O$ berechnen sich 36.41% Mn_2O_3 u. 49.08 P_2O_5. Jörgensen.

β) *Mit 14 Mol. H_2O.* — Man erhitzt 30 g $Mn(NO_3)_2$ mit 100 g H_3PO_4 von 60° Bé auf 210°, löst dann in 1 l W. und setzt $^1/_2$ Vol. A. von 95% hinzu. Scheidet sich auf dem Wasserbade bei 60 bis 70° in chamoisfarbenen, mikroskopischen Kristallen aus. Gibt die Reaktion eines Pyrophosphates, löst sich in verd. H_2SO_4 zu einer violetten Lsg., die beim Verdünnen rot wird, löst sich in H_3PO_4 schon bei gewöhnlicher Temp. mit violetter Farbe, doch zerfällt die Lsg. bald unter Abscheidung vom $MnPO_4,H_2O$. Die wss. Lsg. gibt mit Alkali- oder Erdalkaliacetaten Ndd. von Doppelsalzen. Auger (*Compt. rend.* **133**[a], (1901) 94).

	berechnet	Auger. gefunden
P	18.71	18.54
Mn	22.13	22.00
H_2O	25.3	24.9

Bei 185° entweichen 10 Mol. H_2O, bei 440° der Rest.

b) *Saures.* $MnHP_2O_7$. — Reine kristallisierte H_3PO_4 wird auf dem Sandbade geschmolzen und weiter auf 220 bis 230° erhitzt. Darauf wird in Anteilen soviel Manganiphosphat hinzugefügt, als sich ohne Schwierigkeit in der geschmolzenen S. auflöst und die Schmelze eine halbe Stunde bei derselben Temp. digeriert, wobei sich ungelöstes Orthophosphat absetzt. Die so erhaltene amethystfarbene Lsg. von Orthophosphat in H_3PO_4 wird alsdann abgegossen und sechs bis acht Stunden in einer Platinschale unter mehrfachem Umrühren bei der erwähnten Temp. erhalten, wobei die M. breiig wird. Diese wird alsdann noch w. in k. W. eingetragen und mehrere Stunden damit stehen gelassen Der Nd. wird dann zuerst mit W. durch Dekantieren, später auf dem Filter ausgewaschen. — Penséefarben, kristallinisch, ein wenig zusammenbackend. Kristallform unbestimmbar. Wird in feuchtem Zustande allmählich in höhere Manganoxyde zerlegt. Unl. in W., durch Säuren wie Basen beim Kochen zersetzlich, durch Basen sogar schon bei gewöhnlicher Temp. Konz. HCl löst leicht unter Cl-Entwicklung, beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 entsteht eine grün fluoreszierende Lsg., welche mit wenig W. verdünnt, rot wird, und bei Verdünnen mit mehr W. durch B. höherer Mn-Oxyde trübe wird. Beim Glühen geht es unter Abgabe von H_2O und O in Manganophosphat über. Schjerning (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 516).

		Schjerning.
MnO	30.87	31.13
act. O	3.48	3.43
P_2O_5	61.74	61.90
H_2O	3.91	3.97
$MnHP_2O_7$	100.00	100.43

J. *Manganimetaphosphat.* $Mn(PO_3)_3$. α) *Wasserfrei.* — 1. Man verrührt 200 g P_2O_5 mit 100 g MnO_2,aq., wobei Selbsterhitzung eintritt; die entstehende blaue Paste wird bis zur Erhärtung erhitzt und dann mit W. geschlämmt. Auger (*Compt. rend.* **133**[a], (1901) 96). — 2. Zu der auf ca. 230° erhitzten Schmelze von krist. H_3PO_4 wird soviel Manganiorthophosphat zugegeben als sich leicht darin löst, und dann auf 350° erhitzt, oder so lange, bis die Lsg. unter Kochen Wasserdämpfe abgibt. Diese Temp. wird innegehalten, bis die M. breiig oder körnig geworden ist, wobei gut umzurühren ist. Die rote M. wird dann in kleinen Portionen in k. W. eingetragen und mehrere Stunden hingestellt. — Hübsch rot, kristallinisch, von unbestimmbarer Kristallform. Unl. in W., leicht zersetzlich durch Basen, sehr beständig gegen Säuren. Wird beim Erhitzen penséefarben, beim Erkalten hellrot. Schjerning (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 520).

		Schjerning.	
MnO	24.32	25.00	24.38
act. O	2.74	2.72	2.71
P_2O_5	72.94	73.65	72.60
$Mn(PO_3)_3$	100.00	101.37	99.69

Auger fand 31.85 P, 19.27 Mn. Ber. für $Mn(PO_3)_3$: 31.84 P, 18.83 Mn.

β) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Erhitzt man Mn_3O_4 oder Braunstein (oder Mn_2O_3, Hermann) mit überschüssiger H_3PO_4 bis zum Glühen, so hinterbleibt (beim Ausziehen mit W., welches einen Teil mit kolombinroter Farbe löst, Hermann) eine pfirsichblütrote Masse. Gmelin. — Man erhitzt in einer Platinschale 1 T. gefälltes MnO_2 mit 4.5 T. H_3PO_4 von D. 1.70, bis

die M. fast trocken und violett wird, läßt dann erkalten, fügt wieder 2 T. H_3PO_4 hinzu und erhitzt, bis die Farbe pfirsichblütenartig und die Konsistenz teigig ist. Durch Ausziehen mit W. erhält man eine violette Lsg. und ein unl. violettrosa gefärbtes Salz. [Die Lsg. wird nach einigen Tagen rot, beim Kochen farblos und setzt ein graugrünes Pulver ab.] — Pfirsichblütfarbenes Pulver, unl. in W., lösl. in HCl unter Entw. von Cl. Alkali zersetzt unter Abscheidung von Mn_2O_3. Barbier (*Compt. rend.* **135** b, (1902) 1054). — Schmilzt bei heftigem Glühen zu einem violetten Glase, bei Luftabschluß geglüht, verliert es 6.1 % O und W. und wird zu einem Gemenge von Manganometaphosphat und Metaphosphorsäure: $Mn_2(PO_3)_6,2H_2O = 2Mn(PO_3)_2 + 2HPO_3 + H_2O + O$ (Ber. für $H_2O + O = 5.48$). Hermann. Beim Schmelzen mit $(NH_4)_2HPO_4$ entsteht eine mit violetter Farbe in W. lösliche Masse. Barbier. — Löst sich nicht in Wasser, Gmelin, oder in SS., außer in HCl. Auch konz. H_2SO_4 zersetzt nach langem Kochen nur wenig, Hermann. KOH scheidet (beim Erwärmen leicht, Hermann) braunes Oxyd[hydrat] ab. Gmelin.

			Hermann (Mittel).
Mn_2O_3	158	25.48	25.44
$3P_2O_5$	426	68.71	68.63
$2H_2O$	36	5.81	
$Mn(PO_3)_3,H_2O$	620	100.00	

K. *Manganiphosphate unbekannter Zusammensetzung.* — a) Man vermischt eine gesättigte und mit etwas Eisessig versetzte, auf 100° erwärmte Lsg. von H_3PO_4 in Anteilen mit $MnSO_4$; Christensen (*Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1896**, 96; Ref. *Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 141). — b) Die kolombinrote Lsg. von G. a), in der Platinschale im Wasserbade erhitzt, entfärbt sich (ohne Gasentwicklung) zuletzt fast ganz und scheidet ein sehr feines, grünlichgraues Kristallpulver ab, das, wenn es bei 106° getrocknet ist, bei schwacher Rotglut noch ziemlich viel W. abgibt und bräunlich aschgrau wird. — Unl. in W. Das geglühte und das nicht geglühte Salz lösen sich beim Kochen mit konz. HCl unter Chlorentwicklung mit gelber Farbe. $(NH_4)_2S$ scheidet grünes, nie rotes MnS ab. Laspeyres. — c) Sättigt man sirupdicke H_3PO_4 bei 100° bis 110° mit dem Salz b), welches sich darin mit Amethystfarbe löst, gießt den klaren Sirup ab und konzentriert ihn in der Platinschale auf dem Sandbade, so scheiden sich ohne Entfärbung der M. bis 1/4 mm große, heiß amethystblaue, kalt dunkelrubinrote, lebhaft glänzende, sechsseitige, doppelbrechende Tafeln ab, unl. in W. — d) Konzentriert man den unter c) erhaltenen amethystblauen Sirup bei schwacher Rotglut, so erhält man ein honiggelbes, klares Glas, in jeder Menge W. leicht mit hellgelber Farbe löslich. — e) Raucht man aus d) alle überschüssige H_3PO_4 fort, so bleiben feuerbeständige, lebhaft glänzende, graue Nadeln zurück, stark doppelbrechend, unschmelzbar vor dem Gebläse, unl. in W. und HCl. Laspeyres (*J. prakt. Chem.* [2] **15**, 322; *J. B.* **1877**, 254).

L. *Ammoniummanganophosphat.* $Mn(NH_4)PO_4,H_2O$. — Man erhitzt ein Gemisch der wss. Lsgg. von $MnCl_2$, freier HCl und Na_2HPO_4 in einem Kolben zum Kochen, übersättigt mit NH_3 und verschließt sogleich. Das zuerst ausfallende weiße, wasserhaltige $MnHPO_4$ verwandelt sich in einigen Minuten in perlglänzende Schuppen von L., welches auf dem Filter mit W. gewaschen wird. Otto. Wurde die Luft nicht völlig abgehalten, so tritt rötliche Färbung des Salzes ein; einmal gebildet, ist es an der Luft unveränderlich und kann mit lufthaltigem W. gewaschen werden. Otto (*Schw.* **66**, 288). Heintz (*Pogg.* **74**, 449; *C.-B.* **1848**, 659) tropft Na_2HPO_4 zu der k., schwach ammoniakalischen, mit NH_4Cl versetzten Lsg. von $MnSO_4$, worauf der anfangs schleimige Nd. bald schuppig kristallinisch wird. Gibbs (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) [2] **44**, 216; *J. B.* **1867**, 845) versetzt das in W. gelöste Manganosalz mit reichlich überschüssigem Na_2HPO_4, löst in überschüssiger HCl, erhitzt zum Sieden, übersättigt mit NH_3 und erhitzt 1/4 Stunde zum Sieden. Braun (*Z. anal. Chem.* **7**, 340; *J. B.* **1868**, 228) fällt mit überschüssigem Na_2HPO_4 und NH_3 und erhitzt zum Sieden. Vgl. auch Gibbs (*Chem. News* **28**, 51; *J. B.* **1873**, 934). — Weiße, perlglänzende Schuppen, dem Mercuroacetat ähnlich. — Entwickelt beim Erhitzen NH_3 und W. und hinterläßt 75.7 % (ber. 76.34) $Mn_2P_2O_7$. Otto. Verliert bei 110 bis 120° nur hygroskopisches Wasser. Heintz. Wird durch konz.

KOH unter Entw. von NH_3 zersetzt; nicht durch NH_3 oder K_2CO_3. Löst sich nicht in W., selbst nicht beim Kochen. OTTO. Auch nicht in NH_3 oder Ammoniumsalzen. GIBBS. Löst sich in 32092 T. kaltem, in 20122 kochendem W., in 17755 T. 1.4%iger Lsg. von NH_4Cl. FRESENIUS (*Quant. Anal., Braunschweig* **1875**, 1, 259). Löst sich leicht in verd. SS.; hieraus fällt NH_3 zuerst Manganophosphat, welches sich bald wieder in L verwandelt. In A. unl. OTTO. Wird unter W. bei Zusatz von PbO_2 grauviolett. BRAUN.

			OTTO.	HEINTZ.
$2NH_3$	34	9.14	9.16	24.51
$3H_2O$	54	14.52	15.14	
2MnO	142	38.17	37.84	38.35
P_2O_5	142	38.17	37.86	38.37
$(NH_4)MnPO_4,H_2O$	372	100.00	100.00	101.23

M. *Ammoniummanganodimetaphosphat.* $(NH_4)_2Mn(P_2O_6)_2$, *mit 6 Mol. oder weniger Wasser.* — Schön kristallisierende Verb., welche an der Luft verwittert. FLEITMANN (*Pogg.* **78**, (1849) 346).

N. *Ammoniummanganiphosphat.* $(NH_4)_2O,Mn_2O_3,2P_2O_5$. — 1 T. gefälltes MnO_2 wird mit 4 T. $(NH_4)_2HPO_4$ und soviel W., daß eine Paste entsteht, in einer Platinschale erst gelinde, dann so stark erhitzt, daß das Ammoniumsalz schmilzt. Die M. entwickelt NH_3 und trocknet schließlich zu einem violetten Körper ein, der mit sirupöser H_3PO_4 durchfeuchtet und dann so lange erhitzt wird, bis die M. eine schön violette Färbung angenommen hat. Nach dem Abkühlen wäscht man die H_3PO_4 mit W. vollständig aus. Violettes Pulver, unl. in W., lösl. unter Cl-Entw. in HCl. Alkali zersetzt unter Abscheidung von Mn_2O_3 und Entw. von NH_3. BARBIER (*Compt. rend.* **135**, (1902) 1109).

	getrockn. bei 110°. berechnet	BARBIER. gefunden
NH_4	7	7.2
Mn	22	22.2
P	25.3	25.1

O. *Phosphaminsaures Mangan.* — Phosphaminsaures Ammonium liefert mit Manganosalzen einen weißen voluminösen Nd., in NH_3 unl. SCHIFF (*Ann.* **103**, 172; *J. B.* **1857**, 103). Vgl. GLADSTONE u. HOLMES (*J. Chem. Soc.* [2] **2**, 225; *J. B.* **1864**, 150).

Pyrophosphortriaminsäure gibt mit $MnCl_2$ digeriert ein gelbliches Salz. GLADSTONE.

P. *Manganoamidophosphat.* a) *Neutrales.* $PO(NH_2)O_2Mn$. — Weißer, amorpher Nd., aus dem neutralen Na-Salz. STOKES (*Am. Chem. J.* **15**, (1893) 209).

b) *Saures.* $\left[PO(NH)_2{<}^{O-}_{OH}\right]_2Mn,xH_2O$. Wird dargestellt wie das entsprechende Magnesiumsalz. (Vgl. Bd. II, 2.) Schwach rosa gefärbte Kristalle oder Körner; schwer lösl., bildet keine übersättigten Lsgg. STOKES.

Q. *Manganonitrilotrimetaphosphat.* NP_3O_7Mn,H_2O. — Durch Fällen einer Lsg. von Nitrilotrimetaphosphorsäure mit $MnSO_4$ entsteht eine schwach gelbrot gefärbte Flüssigkeit, die im Exsikkator zu einem gleichgefärbten, sehr harten Glase eintrocknet. Ganz unl. in verd. SS., swl. in NaOH, ll. mit rotbrauner Farbe in Ammoniak. $(NH_4)_2S$ zersetzt leicht, Na- und NH_4-Karbonat greifen nicht an. Schmilzt beim Erhitzen ohne Farbenänderung und hinterläßt eine sehr voluminöse Masse. Verlor bei 100° 6.12% H_2O; das entwässerte Salz enthielt 19.9% Mn, ber. 20.09. MENTE (*Ann.* **248**, (1888) 258).

R. *Manganophosphat mit Manganochlorid.* a) *Manganwagnerit.* $Mn_3(PO_4)_2,MnCl_2$. — Man erhitzt Ammoniumphosphat mit überschüssigem $MnCl_2$ im Porzellantiegel zur lebhaften Rotglut und zieht die Schmelze mit W. aus. — Verfilzte Kristalle von unbestimmbarer Gestalt. H. DEVILLE u. H. CARON (*Ann. Chim. Phys.* [3] **67**, 459; *J. B.* **1863**, 448).

			DEVILLE u. CARON.
$Mn_3(PO_4)_2$	355	73.80	74.6
$MnCl_2$	126	26.20	26.2
$Mn_3(PO_4)_2,MnCl_2$	481	100.00	100.8

b) *Manganapatit.* $3Mn_3(PO_4)_2,MnCl_2$. — Man schmilzt 2 T. $MnFl_2$, 5 T. Ammoniumphosphat und einen Ueberschuß von $MnCl_2$ in einem Graphittiegel zusammen und zieht mit W. aus. — Verfilzte Kristalle unbestimmbarer Form. DEVILLE u. CARON.

			DEVILLE u. CARON.
9MnO	639	53.65	52.0
$3P_2O_5$	426	35.77	35.4
Mn	55	4.62	5.3
2Cl	71	5.96	6.2
$3Mn_3(PO_4)_2,MnCl_2$	1191	100.00	98.9

Enthielt auch etwas Fluor. DEVILLE u. CARON

S. *Manganophosphat mit Manganbromid.* $3Mn_3(PO_4)_2,MnBr_2$. (*Manganbromapatit.*) — Man erhitzt $MnBr_2$ mit einer kleinen Menge $NH_4H_2PO_4$, wegen eintretender Zersetzung nur kurze Zeit. Der geschmolzene Kuchen ist nach dem Erkalten mit einer schwarzen Oxydschicht bedeckt, die sorgfältig abgelöst werden muß. Nach dem Waschen große, gestreifte Nadeln, aus langen, durchsichtigen Prismen zusammengesetzt. Infolge Beimengung von MnO stets bräunlich gefärbt. DITTE (*Compt. rend.* **96**, (1883) 847).

T. *Sog. Mangansulfosubphosphit* von BERZELIUS. MnS,P_2S (?) — Man bringt nach (2) dargestelltes MnS (III, 2, 273) in die mittlere von drei an eine Barometerröhre angeblasenen Kugeln, übergießt es mit Einfach-Schwefelphosphor (P_2S) und erhitzt gelinde und anhaltend, während ein Strom von trocknem H hindurchgeht. Das MnS nimmt beim Erwärmen den P_2S unter solcher Erhitzung auf, daß ein Teil in die Kugeln destilliert. Der auf die Seite des Wasserstoffapparats übergegangene P_2S geht dann mit dem H allmählich wieder zu dem MnS über und sättigt es vollends. Ist das überschüssige P_2S vollständig weiter gegangen, so läßt man den Apparat im H-Strom erkalten. — Gelbgrün, (auch wenn pulverisiert), lose zusammenhängend. — Entwickelt, bei Luftabschluß erhitzt, noch vor dem Glühen alles P_2S in flüssiger Form, während reines MnS zurückbleibt. — Verbrennt, an der Luft erhitzt, mit starker Phosphorflamme unter Zurücklassung des MnS (?) — Löst sich in HCl unter heftiger Entw. von H_2S und Abscheidung eines pomeranzengelben Klumpens von rotem P_2S. BERZELIUS (*Ann.* **46**, (1843) 147).

U. *Mangansulfophosphat.* $Mn_3(PS_4)_2$. — Man erhitzt 3 Mol. gepulvertes MnS, mit 2 Mol. P_2S_5, also dem Doppelten der theoretisch anzuwendenden Menge des letzteren in einer Glasretorte, wobei das überschüssige P_2S_5 abdestilliert und eine aus grün glänzenden Schuppen bestehende, nicht geschmolzene, nur lose zusammenhängende M. zurückbleibt, die aus mit MnS verunreinigtem $Mn_3(PS_4)_2$ besteht. Zur Reinigung wird mit HCl vorsichtig bis zum Aufhören des H_2S-Geruches erwärmt. Grüne Kristallschuppen, in schiefer Beleuchtung silberglänzend, fettig wie Speckstein und die Haut grünlich färbend. Brennt ohne zu schmelzen unter Bildung von SO_2 und Zurücklassung einer weißen Masse. Färbt die Gasflamme gelbweiß. Beim Glühen auf dem Gebläse destilliert P_2S_5 ab und MnS hinterbleibt. Unl. in W., A., Ae., CS_2, Benzol und Eisessig, nicht angreifbar von HCl, leicht von HNO_3 oder Königswasser unter S-Abscheidung; desgl. von einer Mischung von HNO_3 und Br. Verd. H_2SO_4 ist ohne Wirkung, konz. H_2SO_4 wird zu SO_2 reduziert. GLATZEL (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 192).

		GLATZEL.	
3Mn	34.10	34.28	34.37
2P	12.84	12.93	13.12
8S	53.06	52.51	52.43
$Mn_3(PS_4)_2$	100.00	99.72	99.92

Mangan und Bor.

A. *Manganborid.* a) MnB. — Erhitzt man im elektrischen Röhrenofen mit 400 Amp. und 100 Volt ein Kohleschiffchen, welches in stark komprimiertem Zustande Gemische von Bor mit Manganoxyden enthält, so entstehen bei Ueberschuß der letzteren Schmelzen von fast reinem Mn, bei Ueberschuß von Bor aber borhaltige Schmelzen, die man zerkleinert, bei dunkler Rotglut im Cl-Strom erhitzt, dann mit W., schließlich mit A. wäscht.

Binet du Jassonneix (*Compt. rend.* **139**ᵇ, (1904) 1209). Der Borgehalt der Schmelzen kann je nach Art der Darstellung wechseln, aber nie über 28% B (vgl. b)) anwachsen. Die der Formel MnB entsprechenden Schmelzen sind leichter flüssig als solche mit höherem Borgehalt; letzteren mischt sich kristallinischer Borkohlenstoff bei. Schon Schmelzen mit 15% B enthalten MnB_2 beigemischt, wie sich nach dem Behandeln mit Cl oder nach dem Lösen in Säuren zeigt. Binet du Jassonneix (*Bull. soc. chim.* [3] **35**, (1906) 102). — Wedekind (*Ber.* **38**, (1905) 1228) erreicht die Vereinigung von 5 g Mn_2O_3 mit 1 g amorphem B durch Erhitzen mit 100 Amp. und 40 Volt im Magnesittiegel in fünf Minuten. — Metallisch glänzendes Pulver, aus kleinen, zerbrochenen Kristallen bestehend. Spez. Gew. 6.2 bei 15°. Binet du Jassonneix. — Stark magnetisierbar. Die Sättigung der pulverförmigen Substanz in einem homogenen Magnetfelde wird erst bei 1100 bis 1300 Einheiten erreicht, die Magnetisierungskurve verläuft stetig, ihr höchster Punkt liegt etwa halb so hoch wie der des pulverförmigen Eisens. — Leitet in gepreßtem Zustande den elektrischen Strom nicht, ob aber wirklich eine isolierende und dabei doch magnetische Verb. vorliegt, ist nicht entschieden, da man *geschmolzenes* Borid nicht untersuchen konnte. Der Magnetismus ist remanent, bei der pulverförmigen Substanz verschwindet er natürlich beim Schütteln, auch durch Wechselströme von mindestens 7 bis 8 Amp. kann er ausgetrieben werden. Stahl ist etwa sechs- bis siebenmal so stark magnetisch als das rohe, kompakte Borid. Wedekind (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 850). — Brennt in Fl bei gewöhnlicher Temp., Cl greift bei Rotglut ohne Feuererscheinung an. Flüssiges Br ist wirkungslos, bei Rotglut findet Verbrennung statt. J wirkt nur oberflächlich. O liefert ohne Feuererscheinung ein Borat. N greift bei 1000° oberflächlich an. K. W. entwickelt langsam H und scheidet $Mn(OH)_2$ ab; in Lsg. befindet sich B_2O_3. W.-Dampf wirkt ähnlich. Verd. HCl entwickelt H, gasförm. HCl gibt bei Rotglut $MnCl_2$, BCl_3 und H. Jassonneix. — Verd. HFl, HCl und H_2SO_4 liefert BH_3 [nur Spuren von B enthaltendem H, Jassonneix], konz. H_2SO_4 wird beim Erwärmen zu SO_2 reduziert, konz. HNO_3 wirkt schon in der Kälte unter Entw. roter Dämpfe. Wedekind (*Ber.* **38**, (1905) 1228). NH_3 gibt bei 1000° ein schwer angreifbares Nitrid, Lsg. von NH_3 wirkt ähnlich wie W., geschmolzene Alkalien liefern Borat und Manganat. Binet du Jassonneix (*Compt. rend.* **139**ᵇ, (1904) 1209).

		Wedekind.		Binet du Jassonneix.		
Mn	83.34	82.18	82.0	83.6	83.9	83.34
B	16.66			16.0	15.8	16.66
MnB	100.00			99.6	99.7	100.00

b) MnB_2. — Darst. vgl. auch bei a). — 1. Durch Erhitzen von Mn_3C (vgl. S. 326) mit B_2O_3 im Kohlentiegel: $Mn_3C + 3B_2O_3 + 8C = 3MnB_2 + 9CO$. Troost u. Hautefeuille (*Ann. Chim. Phys.* [5] **9**, 65; *J. B.* **1875**, 212). — 2. Behandelt man eine Mischung von Mn_3O_4 und B_2O_3 nach dem aluminothermischen Verfahren, so erhält man einen aus prachtvollen, stark glänzenden Nadeln bestehenden Regulus. Matignon u. Trannoy (*Compt. rend.* **141**, (1905) 190). — 3. Auf dem Boden eines schmalen, hessischen Tiegels von 20 cm Höhe werden 9.5 g Bor festgestampft und mit 87 g „Mangan-Thermit" bedeckt, darauf die obere Schicht mit Goldschmidt'schem Zündgemisch gemengt, und durch brennendes Mg-Band die Rk. eingeleitet. Der erhaltene Regulus ist kristallinisch. (Er enthält Aluminium. Jassonneix (*Bull. soc. chim.* [3] **35**, (1906) 102.)) Zur Reinigung wird er im Cl-Strom erhitzt, bis kein Selbsterglühen mehr stattfindet, dann bis zum Verschwinden der Cl-Reaktion mit Eiswasser, schließlich mit A. und Ae. ausgewaschen. — Das Rohprod. besitzt D. 6.9; entwickelt mit warmem W. langsam BH_3 und scheidet braunes Manganohydroxyd ab. Wedekind (*Ber.*

38, (1905) 1228). — Nach (1) kleine grauviolette Kristalle. — Löst sich in SS. unter H-Entw. Gasförm. HCl greift bei dunkler Rotglut nur wenig an. Zersetzt W. bei 100°, wäßrige Alkalien bei niedrigerer Temp. Feuchtes $HgCl_2$ zersetzt in einigen Minuten zu $MnCl_2$, H_3BO_3 und HCl. Auch $Hg(CN)_2$ zersetzt bei Ggw. von Wasser. Troost u. Hautefeuille. Nach (3) grauschwarze, mattglänzende Kriställchen. Leitet in gepreßtem Zustande nicht die Elektrizität; magnetisches Verhalten wie das von a). — D^{19}: 6.04. Verhält sich gegen W. wie das Rohprod., bei Abwesenheit von W. sehr beständig, auch bei mäßigem Erhitzen an der Luft im Reagenzglase. Schmilzt leicht beim Erhitzen auf dem Platinblech unter teilweiser Oxydation. Konz. HCl zerstört nur in der Wärme, Königswasser zerstört langsam; warme, verd. SS., auch Essigsäure, lösen leicht. Wedekind. — Bildungswärme für 1 g = 2.487 Kal. Troost u. Hautefeuille.

			Troost u. Hautefeuille.	Wedekind.	
Mn	55	71.43		70.8	72.65
2B	22	28.57	28		
MnB_2	77	100.00			

B. *Manganoborat.* — Borax gibt mit Manganosalzen einen weißen Nd.; dieser bildet sich nicht, wenn ein Magnesiumsalz zugegen ist, auch löst sich der erzeugte Nd. in einer Lsg. von $MgSO_4$. Berzelius. W. zersetzt das Salz rasch unter B. von Manganohydroxyd oder (bei Luftzutritt) Manganihydroxyd [Oxyduloxydhydrat? vgl. III. 2, 243]. Lsgg. von Alkalimono- und -biboraten zersetzen langsam und unvollständig. Joulin (*Ann. Chim. Phys.* [4] **30**, (1873) 272). — Kaliumhexaborat fällt die Manganosalze nicht. Laurent. — Manganohydroxyd löst sich in der sd. Lsg. von 25 bis 30 T. Borsäure. Tissier (*Compt. rend.* **39**, 192; *J. B.* **1854**, 300). Versetzt man die Lsg. eines Manganosalzes mit viel überschüssigem Borax und dann in der Siedehitze mit soviel Borax, daß die Säure des Mangansalzes genau gesättigt wird, so bleibt alles gelöst. Tissier (*Compt. rend.* **45**, 411; *J. B.* **1857**, 95). — Das im Handel vorkommende „borsaure Manganoxydul", welches als Sikkativ für Oele dient, (vgl. *Dingl.* **142**, (1856) 452; **145**, (1857) 450; **256**, (1885) 424) besitzt sehr stark variierende Zusammensetzung. Analysen technischer Produkte: Endemann u. Paisley (*Z. angew. Chem.* **16**, (19 3) 175); Technische Darstellung, vgl. Stinte (*Chem. Z.* **1891**, 1322).

Die Umsetzung zwischen $Na_2B_4O_7$ und Manganosalzen verläuft bei Ggw. von W. so, daß in der über dem Nd. stehenden Lsg. MnO : B_2O_3 im Verhältnis 1 : 3 stehen, daß der Nd. also weniger saure Borate enthält. Solche Lsgg. oxydieren sich an der Luft. Produkte, die sich nicht an der Luft oxydieren, erhält man durch Zusammenreiben saurer Manganborate mit H_3BO_3 und wenig W. und darauf folgendes Trocknen, doch müssen auf 1 Mol. MnO wenigstens 2 Mol. B_2O_3 vorhanden sein. Endemann u. Paisley.

a) $2B_2O_3,3MnO$. — Aus Ebelmen's Nachlaß von E. Mallard kurz beschrieben. Mn-Gehalt von Le Châtelier gefunden zu 61.0%, berechnet 60.3%. Rhombisch; a : b : c = 1.8873 : 1 : 2.012. — Mallard (*Compt. rend.* **105**, (1887) 1263).

b) $Mn_3(BO_3)_2$. [$3MnO,B_2O_3$]. — Man schmilzt ein Mol. $MnCl_2$ mit einer äquimolekularen Mischung von $KHFl_2$ unter möglichstem Ausschluß der Wasserdämpfe. Wendet man zuviel $MnCl_2$ an, so erhält man chlorierte Produkte; man kann jedoch $MnCl_2$ durch $MnCO_3$ oder gefälltes Borat ersetzen. Durchsichtige Nadeln, mehr oder weniger braun gefärbt; unl. in heißem W., ll. in Säuren. Ouvrard (*Compt. rend.* **130**ᵃ, (1900) 336). — Ein gleich zusammengesetztes, aus Ebelmen's Nachlaß stammendes Prod. wurde von E. Mallard kurz beschrieben. MnO-Gehalt von Le Châtelier gefunden zu 73.5%, berechnet 75.3. Die Differenz beruht wahrscheinlich auf Beimengung von Sesquiborat. Rhombisch; a : b : c = 0.6511 : 1 : 0.5351. (110) : (1$\bar{1}$0) = 66°8'. Mallard (*Compt. rend.* **105**, (1887) 1263).

		Ouvrard.	
3MnO	75.27	74.94	74.82
B_2O_3	24.73	24 53	
$3MnO,B_2O_3$	100.00		

c) $MnH_4(BO_3)_2,H_2O$. [$MnO,2H_2O,B_2O_3,H_2O$]. — 180 ccm einer $MnSO_4$-Lsg. von 40% werden zu einer Lsg. von 200 g Borax in 1200 g W. gesetzt. Der Nd. wird durch Dekantation gewaschen, wobei ein Teil des Mn in Lsg. geht, jedoch hartnäckig Na_2SO_4 zurückgehalten wird. Hartley u. Ramage (*J. Chem. Soc.* **63**, (1893) 133). In ähnlicher Weise bereits erhalten von

THOMAS (*Am. Chem. J.* **4**, (1882—83) 358; vgl. auch SMITH (*das.* 279)). — 2. Aus einer Lsg. von Orthoborat nach: $Na_4B_4O_8 + 2MnSO_4 + 4H_2O = 2MnH_4(BO_3)_2 + 2Na_2SO_4$. HARTLEY u. RAMAGE. Abweichende Resultate erhielten ENDEMANN und PAISLEY (vgl. oben). — Bräunlichweißes Pulver, welches sich an der Luft oxydiert, bei 100° das Kristallwasser, beim Erhitzen auf Rotglut ganz allmählich auch das Konstitutionswasser verliert und bei heller Rotglut schmilzt. Kurz vor dem Schmelzen enthält es noch einige Proz. Wasser. Die Farbe des Produktes wird mit fortschreitender Entwässerung immer dunkler, schließlich fast schwarz. Die Entwässerungskurve zeigt einige wohldefinierte Knickpunkte und läßt auf die Existenz bestimmter Entwässerungsprodd., wie $MnH_4(BO_3)_2$, $MnH_2B_2O_5$, MnB_2O_4 schließen. — Das Salz löst sich (auf wasserfreies ber.) in seiner Mutterlauge zu 0.209 % bei 15°, in W. zu 0.187 % bei 14.2°, zu 0.69 % bei 52°, bei 80° wieder in geringerer Menge. Bei Ggw. anderer Salze wie NaCl oder Na_2SO_4 nimmt die Löslichkeit mit Erhöhung der Zunahme der Temp. wesentlich ab. HARTLEY u. RAMAGE (*J. Chem. Soc.* **63**, (1893) 133).

	Getr. bei 100°. Berechn. auf $MnH_4(BO_3)_2$:	HARTLEY u. RAMAGE. Gefunden.	
Mn	31.08	30.15	31.84
H_2O	20.33	20.15	19.65
	Getr. im Vakuum. Ber. auf $MnH_4(BO_3)_2,H_2O$:		
H_2O	27.69	26.86	29.60

d) MnB_4O_7. [$MnO,2B_2O_3$.] — Ueber Schmelzwärme und Kristallisationserscheinungen: GUERTLER (*Z. anorg. Chem.* **40**, 268; *C.-B.* **1904**, II, 498).

α) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Durch Trocknen von β) nicht über 120°. Bindet W. und erhärtet damit wie Gips. Verliert bei Rotglut alles W. und färbt sich durch Verlust von B_2O_3 an der Oberfläche braun; amorph. Enthielt 27.2 % MnO. ENDEMANN u. PAISLEY (*Z. angew. Chem.* **16**, (1903) 176).

β) *Mit 5 Mol. H_2O.* — 1. Durch Zusammenreiben von weniger sauren Manganboraten mit wenig W. und der ber. Menge B_2O_3 und Trocknen der M. an der Luft. — 2. Man setzt zu ein Mol. Borax zwei Mol. NaOH und fällt 1 Mol. der so erhaltenen Lsg. von $2Na_2O,2B_2O_3$ mit 2 Mol. $MnCl_2$; der Nd., nach HARTLEY u. RAMAGE $MnH_4(BO_3)_2,H_2O$, wird abgeschleudert und etwas gewaschen, darauf wird das in Lsg. gegangene MnO und B_2O_3 bestimmt und nun die zur Erzielung von $MnO,2B_2O_3$ notwendige Menge B_2O_3 zu dem Nd. zugefügt, mit wenig W. befeuchtet und getrocknet. Weißes, leicht rötlich amorphes Pulver mit 23.6 % MnO. ENDEMANN u. PAISLEY.

C. *Manganboracit.* $6MnO,8B_2O_3,MnCl_2$. — Durch Einw. von Cl auf eine Mischung von Boronatrocalcit und Mangankarbid. Zu reinigen durch Extraktion mit rauch. HCl, dann durch Schlämmen mit $CHBr_3$ oder CH_2J_2. Weiße, kubische Kristalle. ROUSSEAU u. ALLAIRE (*Compt. rend.* **118**, (1894) 1257).

D. *Manganbromoboracit.* $6MnO,8B_2O_3,MnBr_2$. — Darstellung ganz analog C. Farblose Würfel oder Tetraeder. ROUSSEAU u. ALLAIRE (*Compt. rend.* **119**, (1894) 73).

E. *Manganjodoboracit.* $6MnO,8B_2O_3,MnJ_2$. — 1. Man mischt amorphes Manganborat mit Mn und läßt darauf bei der Erweichungstemp. des Glases J in einer CO_2-Atmosphäre einwirken. Das Rkprod. wird mit W. gereinigt. — 2. Man schmilzt im Platintiegel äquimolekulare Mengen von NaJ und MnJ_2 bei Ggw. von B_2O_3 und etwas Borax. ALLAIRE (*Compt. rend.* **127**, (1898) 555).

	Berechnet.	ALLAIRE. Gefunden.
Mn	29.73	29.51
J	19.61	20.05

Mangan und Kohlenstoff.

A. *Mangankarbid, Kohlenstoffmangan.* — Durch Kohle reduziertes Mn (vgl. III, 2, 222 f.) enthält stets etwas Kohle, die beim Auflösen in SS. als schwarzes Pulver zurückbleibt. Erhitzt man eine Mischung von MnO und C im elektrischen Ofen 5 bis 6 Minuten mit 300 Amp. und 60 Volt, oder 10 bis 15 Minuten mit 100 Amp. und 50 Volt, so erhält man bei Ggw. von überschüssigem C Karbide mit bis zu 14.6 % C, bei Ggw. von überschüssigem MnO solche mit 4 bis 5 % C, während das charakterisierte Karbid Mn_3C 6.8 % C enthält. Verhindert man die Verflüchtigung des metallischen Mn dadurch, daß man im geschlossenen Kohletiegel schmilzt, so kann man ein Produkt mit nur 3.6 % C erhalten. Moissan (*Ann. Chim. Phys.* [7] **9**, (1896) 286). Das Karbid mit wenig C ist in offenen Gefäßen unveränderlich, dasjenige mit viel C wird durch feuchte Luft und W. angegriffen, wobei H und Kohlenwasserstoffe entstehen. Moissan (*Compt. rend.* **116**, 349; *J. B.* **1893**, 200).

a) MnC und MnC_2. — Beim Glühen von $Mn(CNS)_2$ hinterbleibt MnC, beim Glühen von $Mn(CN)_2$ bleibt MnC_2 als zartes, leicht verbrennliches Pulver oder bei sehr behutsamem Erhitzen in farblosen, glänzenden Oktaedern [? Gmelin] zurück. Brown (*J. prakt. Chem.* **17**, (1839) 492). MnC_2 entsteht auch in geringer Menge neben MnS beim Behandeln von metallischem Mn bei 1400° mit CS_2 in glänzenden oktaedrischen Kristallen. (Vgl. S. 273.) Gautier u. Hallopeau (*Compt. rend.* **108**, 806; *J. B.* **1889**, 340).

b) Mn_3C. — 1. Bei anhaltendem Schmelzen des Mn im Kohletiegel bildet sich „Mangangraphit", stärker glänzend als gewöhnlicher, von blättrigem Gefüge, „schreibend". John. — 2. Man erhitzt im elektrischen Ofen mittels eines Stromes von 350 Amp. und 50 Volt während fünf Minuten, oder von 900 Amp. und 50 Volt während sehr erheblich kürzerer Zeit eine Mischung von 50 g Zuckerkohle und 200 g Mn_3O_4. Das Karbid entsteht zwischen 1500° und 3000°. Moissan (*Ann. Chim. Phys.* [7] **9**, (1896) 320; *Bull. soc. chim.* [3] **15**, 1266). — 3. Durch Einwirkung von CaC_2 auf geschmolzenes $MnCl_2$. Bullier und Soc. des carbures métall. (*D. R.-P.* 118177.) — 4. Man erhitzt im elektrischen Ofen CaC_2 und Mn_3O_4 in beliebigen Mischungsverhältnissen. Stets erhält man Mn_3C, welches durch vorsichtiges Behandeln mit W. von seinen Verunreinigungen zu trennen ist. Moissan (*Compt. rend.* **127**, (1897) 840). — 5. Bei zweistündigem Schmelzen des Mangans im Kohletiegel und sehr langsamem Erkalten erhält man es mit deutlichen Spaltungsrichtungen. — Bildungswärme 10.4 Kal., wenn C als Diamant. Le Chatelier (*Compt. rend.* **122**, 80; *J. B.* **1896**, 70). Wärmeentwicklung bei der Zersetzung durch W.: Berthelot (*Compt. rend.* **132**, (1901) 281). — Bei der höchsten Temp. des elektrischen Ofens dissoziiert Mangankarbid wieder, indem Mn abdestilliert. Gin u. Leleux (*Compt. rend.* **126** a, (1898) 749).

D^{17}: 6.89. Nach Spencer (*Min. Mag. Lond.* 1903, **13**, 296. *Ausz. Z. Krist.* **41**, 417) nadelförmige, pseudohexagonale Prismen mit Winkeln von 59°22' bis 59°50' und 60°15' bis 60°29'. Wahrscheinlich infolge von Zwillingsbildung sind diese Winkel unsymmetrisch verteilt. Keine Endflächen. — Zersetzt sich beim Liegen an der Luft. Fl greift es bereits in der Kälte unter schöner Feuererscheinung an, wobei ein violettes Fluorid entsteht; Cl wirkt erst bei gelindem Erhitzen, gleichfalls unter Feuererscheinung, worauf die Rk. von selbst weiter verläuft; in O, NO und NO_2 brennt es bei gelindem Erhitzen; NH_3 reagiert bei dunkler Rotglut unter Entw. von H und B. von Nitrid; verd. SS. greifen leicht in der Kälte an, besonders HCl liefert dabei flüssige Kohlenwasserstoffe; gasförmige HCl gibt unterhalb Rotglut $MnCl_2$ und H, welcher etwas kohlenstoffhaltiges Gas enthält; W. gibt neben weißem $Mn(OH)_2$ ein Gemisch von etwa gleichen Teilen H und CH_4, derart, daß bei großem Gehalt des Karbides an Mn der H überwiegt. Die Rk. verläuft wahrscheinlich nach:

$Mn_3C + 6H_2O = 3Mn(OH)_2 + CH_4 + H_2$. Moissan (*Ann. Chim. Phys.* [7] 9, (1896) 320; *Bull. soc. chim.* [3] 15, 1266). Ueber letztere Reaktion auch Berthelot (*Compt. rend.* **132**, 281; *C.-B.* **1901**, I, 610); Wedekind (*Allgem. Chem. Ztg.* **4**, Nr. 52; *C.-B.* **1905**, I, 646). Liefert beim Erhitzen mit B_2O_3 im Kohletiegel Manganborid (III, 2, 323), mit Cu oder Sb kohlenstofffreies Kupfer- oder Antimonmangan, der Kohlenstoff scheidet sich in den letzteren Fällen als Graphit ab. Wird schwer von $HgCl_2$ angegriffen. Troost u. Hautefeuille (*Ann. Chim. Phys.* [5] **9**, 60, 65, 69; *J. B.* **1876**, 87). Manchmal scheidet sich aus übergarem Gußeisen anstatt Graphit Mangankarbid ab. Wollaston. Das Sättigungsvermögen von in Eisen gelöstem Mn für Kohlenstoff beträgt 7.75 % C, entsprechend $Mn_{3.2}C$. V. Jüptner (*Oesterr. Z. Berg- u. Hüttenw.* **44**, 447; *C.-B.* **1896**, II, 653).

			Troost u. Hautefeuille.	Moissan.	
3 Mn	165	93.22		93.5	93.22
C	12	6.78	6.7	6.5	6.78
Mn_3C	177	100.00		100.0	100.00

B. *Manganokarbonat.* $MnCO_3$. a) *Wasserfrei.* Natürlich als *Manganspat.* Künstlicher Manganspat in Rhomboedern wird erhalten α) durch Zusammenerhitzen von $MnSO_4$ mit Harnstoff auf 160 bis 180°. Weinschenk (*Z. Kryst.* **17**, 486; *C.-B.* **1890**, 99, 406). — β) Durch Eindampfen einer Lsg. von $MnCO_3$, welches zuvor durch CO_2-haltiges W. niedergeschlagen war. Zu langes Erhitzen ist wegen leicht eintretender Oxydation zu vermeiden. De Schulten (*Bull. soc. franç. min.* **20**, 195; *C.-B.* **1898**, I, 135). — 1. Durch Einw. von Na_2CO_3 oder $CaCO_3$ auf eine Lsg. von $MnCl_2$ in verschlossenen luftfreien Röhren bei 150 bis 160°. Sénarmont (*Ann. Chim. Phys.* [3] **30**, 137; *J. B.* **1849**, 225). Aus $MnSO_4$ und $CaCO_3$ werden bei 200° $CaSO_4$ und $MnCO_3$, beide kristallisiert erhalten. Hoppe-Seyler (*Zeitschr. geol. Ges.* **27**, 529). — 2. Auch kann man in einer Glaskugel eingeschmolzenes lösliches Manganosalz in ein starkes, mit einer Lsg. von $NaHCO_3$ fast ganz gefülltes Gefäß von Steingut bringen, letzteres nicht ganz hermetisch verschlossen einer hohen Temp. aussetzen und dann die Kugel zerbrechen. Das gebildete $MnCO_3$ löst sich in der H_2CO_3 und scheidet sich bei sehr allmählichem Entweichen derselben ab. Sénarmont (a. a. O.; *J. B.* **1850**, 254). — Vgl. auch Prior (*Z. anal. Chem.* **8**, (1869) 433). — 3. Das wasserhaltige $MnCO_3$ läßt sich ohne Zersetzung entwässern. Lefort.

Bildungswärme des Minerals 27.6 Kal. Le Chatelier (*Compt. rend.* **122**, 80; *J. B.* **1896**, 70). — $Mn_2O_2 + 2CO_2(Lsg.) = Mn_2O_2(CO_2)_2 + 27.20$ Kal. Berthelot (*Compt. rend.* **96**, 88); *Ann. Chim Phys.* [5] **30**, 543; *J. B.* **1883**, 168). Bildungswärme aus (Mn, C, O_3) = 210.84 Kal.; (Mn,CO,O_2) = 181.84 Kal. Thomsen (*Thermochem. Unters.* III, 271).

Der Manganspat, Rhodochrosit, kristallisiert rhomboedrisch, isomorph mit Calcit. a : c = 1 : 0.8184. Sansoni. Meistens nur r{10$\bar{1}$1}; seltener s{21$\bar{3}$1}, ρ{01$\bar{1}$2}, c{0001}, p{11$\bar{2}$0}. (10$\bar{1}$1) : ($\bar{1}$101) = c 107°. Häufig kristallinische Aggregate von brauner bis himbeerroter Farbe. Spaltet vollkommen nach r. Auch derb und erdig. Spez. Gew. 3.4 bis 3.7. Härte 3.5 bis 4.5. Durchscheinend, rosenrot bis braun, glasglänzend. Verknistert beim Glühen und wird bei abgehaltener Luft zu MnO, an der Luft bei starker Hitze zu Mn_3O_4. Verwandelt sich nach Wöhler, in einem Chlorstrome geglüht, unter Freiwerden von CO_2 in ein kristallinisches Gemenge von $MnCl_2$ und Mn_3O_4: $4MnCO_3 + 2Cl = MnCl_2 + Mn_3O_4 + 4CO_2$. — Nach 1) sehr feines, weißes oder schwach rosenrotes, nicht kristallinisches Pulver, das sich bei gelinder Wärme nicht verändert, nach 2) undeutliche, durchsichtige Kristallkörner, oft zu Sternen verwachsen, doppelbrechend. Sénarmont. Nach β) winzige, durchsichtige, glänzende, fast farblose Rhomboeder. D^{15}: 3.65. Werden von verd. SS. nur langsam angegriffen, bei Rotglut und Luftzutritt unter Beibehaltung der äußeren Form in Mn_3O_4 umgewandelt. De Schulten. Gibt beim trockenen Erhitzen primär MnO, oxydiert sich dann höher, unterhalb 425° höchstens zu Mn_2O_3, oberhalb dieser Temp. jedoch weiter. Gorgeu (*Bull. soc. chim.* [2] **49**, (1888) 668; *Compt. rend.* **106**, (1888) 703). Wird bei 200° durch O und W. teilweise in wasserfreies Mn_3O_4 verwandelt. Hoppe-Seyler.

			Sénarmont. (1)	(2)	De Schulten.
MnO	71	61.74	61.2		61.56
CO_2	44	38.26	38.5	39.1	37.82
$MnCO_3$	115	100.00	99.7		99.38

Der Manganspat enthält 0 bis 15% $FeCO_3$, 0 bis 13% $CaCO_3$, 0 bis 7.5% $MgCO_3$, gewöhnlich geringe Mengen W., bisweilen Kobalt, nach den Analysen von Gruner (*Ann. Min.* [3] **18**, 61), Berthier (*Ann. Min.* 6, 595), Stromeyer (*Gött. Anz.* **1843**, 1081), Kersten (*J. prakt. Chem.* **37**, (1846) 163), Kane (*Phil. Mag.* Jan. 1848), Hildebrand (*Verh. nat. Nassau* **14**, 434). Birnbacher (*Ann.* **98**, (1856) 144), Bergemann (*Verh. nat. Ver. Bonn* **1857**, 111); auch bei Dana (*Syst.* 6. Ed. 278). S. ferner Ludwig (*Arch. Pharm.* [2] **143**, 194), v. John (*Jahrb. geol. Reichsanst.* **36**, 344; *J. B.* **1886**, 2249).

b) *Wasserhaltig.* — Man fällt ein Manganosalz durch Ammoniumkarbonat. Laming (*J. Chim. méd.* [3] **7**, 706; *C.-B.* **1852**, 224). Prior (*Z. anal. Chem.* 8, (1869) 428). Auch bei Ggw. von NH_4Cl ist die Fällung eine vollständige. Tamm (*Americ. Chemist* **3**, 145; *J. B.* **1872**, 910). Fresenius (*Z. anal. Chem.* **11**, (1872) 425). Auch mit $NaHCO_3$ dargestellt enthält der Nd. nur $MnCO_3$, kein $Mn(OH)_2$. Laming. $NaHCO_3$ fällt anfangs nicht und scheidet erst nach längerem Stehen unter CO_2-Entw. weiße Kristallkrusten und einen weißen feinkristallinischen Nd. ab. Prior. Moissan (*Ann. Chim. Phys.* [5] **21**, (1880) 234) fällt eine mit CO_2 gesättigte Lsg. von $MnCl_2$ durch $NaHCO_3$ und wäscht mit CO_2-haltigem W. aus.

Ueber die Natur der durch Na_2CO_3 erzeugten Ndd. gehen die älteren Angaben weit auseinander. Nach Laming ist das durch nicht überschüssiges Na_2CO_3 gefällte Salz reines Karbonat, aber Ueberschuß von Na_2CO_3 entzieht CO_2 unter B. von $NaHCO_3$. Nach Prior enthält das durch überschüssiges oder nicht hinreichendes Na_2CO_3 bei Luftabschluß gefällte, gewaschene oder nicht gewaschene Salz stets gleiche Mol. MnO und CO_2; das an der Luft gefällte enthält allerdings etwas Manganomanganihydroxyd, sonst aber Manganooxyd und CO_2 zu gleichen Mol. Nach Lefort (*Compt. rend.* **27**, 268; *J. B.* **1847** u. **1848**, 420) fällen Alkalikarbonate und -bikarbonate in der Hitze oder Kälte stets $MnCO_3,H_2O$. Nach H. Rose (*Pogg.* **84**, 52, mit vielen Zahlenbelegen; *J. B.* **1851**, 304) enthält der Nd., wenn er aus 1 Mol. $MnSO_4$ in 10 T. W. und 1 Mol. Na_2CO_3 in derselben Menge W. kalt gefällt wurde, $9MnO,8CO_2,5H_2O$, heiß gefällt $11MnO,10CO_2,4H_2O$; wurden die Salze in der zehnmal so großen Menge W. gelöst, so ist der Nd., kalt gefällt $9MnO,8CO_2,5H_2O$, heiß gefällt $6MnO,5CO_2,2H_2O$. Die Ndd. wurden sämtlich bei 70° getrocknet; bei 100° verloren sie etwas W. und nahmen etwas CO_2 auf. — Nach den ausgedehnten Untersuchungen von Joulin (*Ann. Chim. Phys.* [4] **30**, (1873) 248; *Bull. soc. chim.* [2] **19**, (1873) 338) ist die Sachlage folgende:

Na_2CO_3 fällt aus Lsgg. von $MnSO_4$ oder $Mn(NO_3)_2$ oder aus $MnCl_2$ je nach den Umständen $MnCO_3$, $Mn(OH)_2$ oder ein Gemenge beider. Diejenigen Ndd., welche $Mn(OH)_2$ enthalten, bräunen sich an der Luft durch Oxydation zu Manganihydroxyd.

1. Mischt man durch Eingießen des Manganosalzes in die Lsg. des Na_2CO_3 bei gewöhnlicher Temp. gleiche Mol. der beiden Salze, so fällt bis zu $^1/_{200}$ Verdünnung weißes, flockiges $MnCO_3$ nieder, welches beim Schütteln pulvrig wird. Bei stärkerer Verdünnung enthält der Nd. um so mehr $Mn(OH)_2$ beigemengt, je größer die Verdünnung war; das Filtrat enthält $NaHCO_3$. Auch der letztere Nd. bleibt bei Luftabschluß weiß, bei Luftzutritt bräunt er sich von oben nach unten.

2. Waltet beim Fällen das Na_2CO_3 vor, so entsteht selbst bei sehr konz. Lsgg. $Mn(OH)_2$; auch auf einem Sodakristall, auf welchen man Manganlsg. tropft, bildet sich (bei Luftzutritt) Manganihydroxyd [Manganomanganihydroxyd? vgl. III, 2, 243, 246]. Beim Einwirken konz. Lsgg. von Na_2CO_3 auf $MnSO_4$ tritt im Vakuum auch CO_2 auf, welches dann später vom Na_2CO_3 zu $NaHCO_3$ absorbiert wird. Ueberschüssiges Manganosalz erzeugt bei konz. Lsgg. $MnCO_3$, steigt aber die Verdünnung über $^1/_{500}$, so wird auch hier ein CO_2-ärmerer Nd. gebildet, dessen Gehalt an $Mn(OH)_2$ mit der Verdünnung wächst. — Trennt man die konz. Lsgg. durch eine Membran, so zeigt sich auf der Seite des Alkalisalzes Manganihydroxyd (vgl. oben), auf der des Mangansalzes $MnCO_3$.

3. Bei 0° entstehen nur kleine Mengen $Mn(OH)_2$, selbst wenn auf 1 Mol. Manganosalz 40 Mol. Na_2CO_3 vorhanden sind. Bei 100° bedarf man 3 Mol. Manganosalz auf 1 Mol. Natriumsalz, um reines $MnCO_3$ zu erhalten; der aus gleichen Mol. erhaltene Nd. enthält bereits merkliche Mengen $Mn(OH)_2$ (oder $Mn(OH)_3$ bei Luftzutritt).

4. Die Umsetzung der Manganosalze mit Na_2CO_3 erfordert selbst bei konz. Lsgg. eine gewisse Zeit, daher sich anfangs im Filtrat Na_2CO_3 und Manganosalz nebeneinander finden. Bei $^1/_{1000}$ Verdünnung und Anwendung gleicher Mol. beider Salze sind nach fünf bis sechs Minuten 59.8, nach 24 Stunden 78.5% des Na_2CO_3 zersetzt; Schütteln beschleunigt die Zersetzung, so daß nach einer Stunde, wenn man eine Minute schüttelte, dann der Ruhe überließ, 48.4, falls man eine ganze Stunde hindurch schüttelte, 63.6% des Na_2CO_3 zersetzt sind. Gleichfalls bei $^1/_{1000}$ Verdünnung und gleichen Mol. sind zersetzt nach

1	2	4	7	15	30 Tagen
78.85	79.88	86.56	87.28	92.67	94.90 % Na_2CO_3.

Die Umsetzung wird verzögert: a) durch Verdünnung, da bei Lsgg., die in je

10	100	1000	8000 T.

1 T. jedes der beiden Salze enthalten, nach dem Vermischen zu gleichen Mol. und Filtrieren

94	89	59.3	12 % Na_2CO_3 die Umsetzung

erlitten haben; — b) durch Ggw. von Na_2SO_4, jedoch wirken 8 Mol. Na_2SO_4 nicht stärker verzögernd als 1 Mol.; — c) durch Abkühlen auf 0°; Erhitzen auf 100° beschleunigt sie nur wenig; — d) durch Ueberschuß jedes der beiden Salze. Bei $^1/_{1000}$ Verdünnung und

1	10	50	75 Mol. $MnSO_4$ auf 1 Mol. Na_2CO_3

erstreckt sich die Zersetzung sogleich nach dem Mischen auf

43.8	40	4.47	1.23 % des Na_2CO_3. Nach 14 Stunden sind
82.37	82.37	83.42	69.21 % desselben zersetzt. — Bei derselben Verdünnung und

	bei	1	10	50 Mol. Na_2CO_3 auf 1 Mol. $MnCO_3$.
sind zersetzt	sogleich	21.8	1.04	0.0 % $MnCO_3$.
	nach 24 Stunden	59.1	43.60	34.7 % $MnCO_3$.

JOULIN.

Schneeweißes, zartes, geschmackloses, luftbeständiges Pulver. D. (bez. auf W. von 3.9°): 3.13. SCHRÖDER. Im Vakuum tritt schon bei 70° merkbare Zers. ein, bis 200° Dissoziation, beim Abkühlen Wiedervereinigung, worauf das Salz gegen nochmaliges Erhitzen beständiger geworden ist; bei 250 bis 300° zersetzt es sich nahezu vollständig. Ueber 200° wird auf Kosten des CO_2 Manganooxyd gebildet. JOULIN. — Bei gewöhnl. Temp. oxydiert der O der atmosphärischen Luft allmählich, jedoch entsteht als höchste Oxydationsstufe Mn_2O_3, sowohl bei Ggw. von W., als auch bei Abwesenheit derselben und gleichgültig bei welcher Temp. GORGEU (*Compt. rend.* **108**, (1889) 1006; *Bull. soc. chim.* [3] **1**, 612). Daher können die Hypothesen von BOUSSIGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [5] 27, (1882) 289) u. DIEULAFAIT (*Compt. rend.* **51**, (1860) 676), daß die natürlichen Mangandioxydmineralien durch Umwandlung von $MnCO_3$ entstanden sind, nicht auf Wahrheit beruhen. GORGEU. (Vgl. S. 246). — Beim Erhitzen an der Luft beginnt das Salz bei 70° W. zu verlieren, und läßt sich vollständig und ohne merkbare Farbenänderung entwässern. LEFORT. Das Manganooxyd enthaltende Karbonat verliert bei 100° etwas W. und nimmt ein wenig CO_2 auf, oxydiert sich aber dabei höchst wenig; bei 150° wird es unter Aufnahme von O und Wasserverlust allmählich dunkelbraun, indem sich wesentlich das Manganohydroxyd oxydiert; bei 200° verliert es das CO_2 fast vollständig, keineswegs aber das W. und geht in schwarzes Dioxydhydrat über. H. ROSE. Beginnt erst gegen 300° aus der Luft O aufzunehmen. LEFORT. Verwandelt sich, wenn es an der Luft auf 260° erhitzt wird, teilweise in Dioxyd, dem man beigemengtes $MnCO_3$ (oder MnO) durch verd. HCl oder durch HNO_3 entziehen kann. FORCHHAMMER. Der Gehalt des Rückstandes an O ist um so größer, je länger man erhitzte, je reichlicher die Luft hinzutreten konnte, und je höher die Temp. stieg, falls die Grenze von 300° nicht überschritten wurde. Bei der letzteren Temp. entspricht der Gehalt an O der Formel $MnO,2MnO_2$. REISSIG (*Ann.* **103**, 27, mit vielen Zahlenbelegen; *J. B.* **1857**, 206). Bei sehr heftigem Glühen an der Luft geht das Salz in Mn_3O_4 über, beim Glühen in H in MnO, ARFVEDSON, beim Glühen in O in Mn_2O_3, SCHNEIDER. — Beim Glühen mit 2 T. S entstehen SO_2 und CO_2, wenig $MnSO_4$ und viel MnS, welches mit um so weniger MnO verunreinigt ist, je allmählicher erhitzt wurde. ARFVEDSON; beim Glühen mit Schwefelpulver in H entsteht MnS; H. ROSE. — Färbt sich bei schwachem Erwärmen im Chlorstrome braun, dann schwarzbraun und enthält $MnCl_2$ neben unverändertem $MnCO_3$ und höheren Oxyden. Bei stärkerer Hitze wird es fast vollständig in $MnCl_2$ verwandelt bis auf kleine Mengen von eingeschlossenem und dadurch geschütztem Oxyd. R. WEBER (*Pogg.* **112**, 623; *J. B.* **1861**, 148).

fügt zwei Vol. Eisessig hinzu, worauf man nach einigen Stunden reichlich Kristalle erhält. COPAUX (*Compt. rend.* **136** a, (1903) 375).

Mit Eisessig auswaschbar. — Zimmtbraun, oft seideglänzend. An der Luft ist das trockene und feste Salz haltbar, in feuchtem oder sehr fein verteiltem Zustande nimmt es eine schwarze Farbe an. Bei 80 bis 85° verliert es 39.8 %, bei 35 stündigem Erhitzen auf 100 bis 105° im ganzen 59.2 %; bei höherem Erhitzen absorbiert der Rückstand Sauerstoff. CHRISTENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **28**, (1883) 14). — Das feste Salz bildet beim Schütteln mit W. allmählich einen dunkelbraunen, fast schwarzen Nd.; wird es mit fester Oxalsäure vermischt und dann mit W. geschüttelt, so bildet sich eine braune Lsg., die sich erst beim Erhitzen reduziert; ähnlich verhält sich Weinsäure, doch wird die oxalsaure Lsg. durch NH_3 gefällt, die weinsaure nicht. Suspendiert man das feste Salz in konz. HNO_3, so entsteht bei gewöhnlicher Temp. eine gelbbraune Lsg., die sich mit der Zeit, schneller beim Kochen, unter Abscheidung von MnO_2 zersetzt. Vermischt man das trockene Salz mit konz. H_2SO_4 und fügt tropfenweise W. hinzu, so erhält man eine tiefrote Lsg., welche sich unter Abscheidung von FREMY's $MnO, MnO_2,4SO_3,9H_2O$ (vgl. S. 287) zersetzt. Alkalien und NH_3 zersetzen das Salz vollständig, Alkohol von 95 % greift bei gewöhnlicher Temp. nicht an, beim Erhitzen bildet sich ein dunkler voluminöser Nd. — $(NH_4)_2S$ gibt MnS. CHRISTENSEN.

Die dunkelbraune Lsg. in Eisessig wird auf Zusatz von W. bald trübe und scheidet einen braunschwarzen Nd. ab; konz. H_2SO_4 liefert eine violette Flüssigkeit, welche nach einigen Stunden einen kristallinischen Nd. absetzt und dabei farblos wird; eine konz. Lsg. von H_3PO_4 gibt beim Kochen einen lichtgrünlichgrauen Nd., mikroskopisch kristallinisch. Konz. HCl löst mit dunkelbrauner Farbe, die Lsg. zeigt dasselbe Verhalten wie solche von Mn_2O_3 in HCl. — Feste Oxalsäure gibt in der Eisessiglsg. einen kristallinischen Nd. (vgl. auch Kaliummanganioxalat), feste Weinsäure einen ebensolchen von dunkler Farbe; die beiden letzteren geben beim Erhitzen Manganosalz. — Na_2HPO_4 gibt in wss. Lsg. einen bräunlichvioletten voluminösen Nd., Arsensäure einen Nd. von $MnAsO_4$, s. bei As. Natriumarsenat gibt einen bräunlichvioletten, voluminösen Nd. Eine gesättigte Lsg. von $Na_4P_2O_7$ bildet keinen bleibenden Nd., sondern dieser löst sich in überschüssigem $Na_4P_2O_7$ mit roter Farbe, aus ziemlich konz. Lsg. fällt dann beim Stehen ein bräunlichroter resp. roter Nd. aus, welcher aus Natriummanganipyrophosphat (s. d.) besteht. — Die essigsaure Lsg. färbt Guajactinktur blau, oxydiert Quecksilber beim Schütteln. CHRISTENSEN.

	Berechnet.	CHRISTENSEN.		COPAUX.
Mn	20.52	20.47	20.50	20.67
O	2.98	3.00	2.98	2.96
$C_2H_4O_2$	67.16	67.01	—	65.89

G. *Mangandioxydmanganiacetat.* $3MnO_2,Mn_2(C_2H_3O_2)_6,2C_2H_4O_2$ oder $4MnO_2,Mn(C_2H_3O_2)_2, 6C_2H_4O_2$. — 5 g feingepulvertes $KMnO_4$ werden mit 150 ccm Eisessig übergossen und auf dem Drahtnetz mit kleiner Flamme bis nahe zum Sdp. erhitzt, worauf unter Braunfärbung heftige Entw. von CO_2 eintritt. Darauf läßt man die Rk. sich ohne weiteres Erwärmen beenden, erhitzt zum Schluß nochmals kurz zum Kochen und saugt rasch durch Glaswolle ab, worauf man schnell abkühlt. — Aus der dunkelbraunen Lsg. scheiden sich olivengrüne bis schwarze, wohlausgebildete homogene Kristalle ab, die, über KOH getrocknet, sich bei Abwesenheit von Feuchtigkeit sehr lange halten. Unl. in Eisessig, durch W. sofort zersetzlich. MEYER u. BEST (*Z. anorg. Chem.* **22**, (1899) 184).

	Ber. für $3MnO_2$, $Mn_2(C_2H_3O_2)_6,2C_2H_4O_2$	Ber. für $4MnO_2$, $Mn(C_2H_3O_2)_2,6C_2H_4O_2$	Meyer u. Best. Gefunden.	
Mn	32.54	31.21	31.50	31.44
C	22.70	21.79	22.89	23.27
H	3.07	3.40	3.18	2.99
O	41.69	43 60		
	100.00	100.00		
act. Cl	33.51	32.15	31.98	

H. *Manganooxalat.* MnC_2O_4. a) *Mit 2 (und 2.5?) Mol. H_2O.* — Findet sich im Cambialsaft der Fichte. Kachler (*Monatsh.* **7**, (1886) 410; *J. B.* **1886**, 1816). — Durch Umsetzen von $MnCO_3$ mit Oxalsäurelsg. Bergmann, (*Opusc.*). In sehr reiner Form, wenn eine wss. Suspension von $MnCO_3$ in der Siedehitze mit soviel $C_2H_2O_4$ versetzt wird, daß die Reaktion deutlich sauer ist, und der Nd. durch Dekantieren gewaschen, abgesaugt und an der Luft oder über H_2SO_4 getrocknet wird. Dann genau 2 Mol. H_2O enthaltend. Rüst (*Z. anal. Chem.* **41**, (1902) 606). — 2. Beim Vermischen nicht allzu verdünnter, heißer, Gorgeu (*Compt. rend.* **47**, 929; *J. B.* **1858**, 245) Manganosalzlsgg. mit $H_2C_2O_4$, Bergmann, oder mit K- oder NH_4-Oxalat. Buchholz (*N. Gehl.* **9**, 676). Ueberschuß von $K_2C_2O_4$ hindert die Fällung infolge Bildung eines Doppelsalzes. Winkelblech. — 3. Entsteht auch unter CO_2-Entw. bei der Behandlung höherer Manganoxyde mit $H_2C_2O_4$. Bergmann, Döbereiner (*Schw.* **16**, 107; **23**, 66). — 4. Zur Gewinnung im großen (für die Fabrikation trocknender Oele) behandelt man kalk- und eisenfreies $MnCO_3$ in feuchtem Zustande mit fester oder gelöster Oxalsäure und wäscht mit kalkfreiem W. aus. Castelhaz (*Bull. soc. chim.* [2] **50**, 645; *J. B.* **1888**, 1747). — Gedrückte, weiße Oktaeder. Gorgeu. — Weißes Kristallpulver; zeigt nach dem Trockenen einen Stich ins rote. Berzelius (*Lehrbuch*). Wenn aus 1 $^0/_0$-iger Lsg. von $MnSO_4$ mit $K_2C_2O_4$ dargestellt, so scheidet es sich in mehreren Tagen in Nadeln aus. Enthält so 2.5 Mol. H O, von denen es bei 100° nichts verliert. Graham (*Ann.* **29**, (1839) 2). Enthält, aus siedender Lsg. gefällt, 2 Mol. H_2O, Rüst. Besitzt diese Zusammensetzung auch nach dem Trockenen bei 100°, Hausmann u. Löwenthal, sowie über H_2SO_4, Schneider (*Pogg* **107**, (1859) 605), während nach Souchay u. Lenssen (*Ann.* **102**, (1857) 47) und Liebig (*Ann.* **95**, (1855) 116), das in lufttrockenem Zustande $2^1/_2$ Mol. H_2O enthaltende Salz nach tagelangem Trocknen bei 100°, wobei das W. sehr langsam entweicht, völlig wasserfrei wird. Nach Rüst wird es bei 100 bis 120° wasserfrei. — Verliert beim Glühen H_2O, CO_2 und CO und gibt grünes MnO. Tromsdorff (*N. Tr.* **9**, 1, 286), Bachmann, Gorgeu (vgl. S. 233).

D. des wasserfreien Salzes 2.422 bis 2.457 bei 21.7°. Clarke (*Ber.* **12**, (1879) 1398). — Löst sich in 900 T. k. W., in h. W. leichter, Buchholz; in 2460 T. kaltem, 1250 T. siedendem W., Souchay u. Lenssen, Clarke; in k. 10 $^0/_0$ iger $C_2H_2O_4$ nicht leichter als in W., wohl aber in h. $H_2C_2O_4$, Winkelblech (*Ann.* **13**, (1835) 280). Auch in verd. Essigsäure nicht besonders lösl. Buchholz. In Lsgg. von NH_4NO_3, NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ und Ammoniumsuccinat in der Kälte nur unter Trübung lösl., die bei jedesmaligem Erhitzen verschwindet. Wittstein (*Repert.* **57**, 32). Ist in HFl-haltigem W. noch weniger löslich als in reinem, weshalb beim Versetzen einer Lsg. von $MnFl_2$ in HFl mit Oxalsäure MnC_2O_4,H_2O ausfällt. Paternò u. Alvisi (*Gazz. chim. ital.* **28**, II. 18; *J. B.* **1898**, 374).

Wird durch warme HNO_3 völlig zerstört, Dujardin (*J. prakt. Chem.* **15**, 309). NH_3 scheidet einen Teil des $Mn(OH)_2$ aus, während ein anderer in Lsg. bleibt und sich beim Eindampfen als höheres Oxyd absetzt, jedoch geht beim Wiederaufnehmen mit W. der größte Teil des Mn wieder in Lsg. Winkelblech.

	Entwässert.		Souchay u. Lenssen.	Liebig.
MnO	71.2	49.72	49.09	50.02
C_2O_3	72.0	50.28		
MnC_2O_4	143.2	100.00		

			Souchay u. Lenssen.
MnO	71.2	37.83	37.55
C_2O_3	72.0	38.25	
$2.5H_2O$	45.0	23.92	
$MnC_2O_4,2.5H_2O$	188.2	100.00	

b) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Durch Vermischen von $C_2H_2O_4$ mit überschüssigem $MnSO_4$ in der Kälte. Rosenrote, prismatische Nadeln; verliert an der Luft seine Farbe und 1 Mol. H_2O; im Vakuum und bei 95° verliert es zwar den größten Teil des W., bleibt aber rot. Gorgeu (*Compt rend.* **47**, 929; *J. B.* **1858**, 245).

J. *Manganooxalat-Ammoniak.* $MnC_2O_4,NH_3,3H_2O$. — Versetzt man eine sd. Lsg. von Ammoniumoxalat mit Manganooxalat bis zur Sättigung, filtriert und fügt zum Filtrat NH_3, bis es danach riecht, so scheidet sich sogleich ein weißes oder schwach grünliches Kristallmehl aus, welches man rasch abfiltriert und durch Pressen zwischen Filtrierpapier trocknet. Mikroskopische, kurze, quadratische Prismen. Verliert das Kristallwasser bei 100°, wird durch W. rasch zersetzt. Souchay u. Lenssen (*Ann.* **102**, (1857) 52).

			Souchay u. Lenssen.
MnO	71.2	33.24	32.62
C_2O_3	72.0	33.61	31.52
NH_3	17.0	7.93	7.79
$3H_2O$	54.0	25.22	
$MnC_2O_4,NH_3,3H_2O$	214.2	100.00	

Winckelblech (*Ann.* **13**, (1835) 280) hatte den Körper bereits früher erhalten, ihn jedoch unrichtig formuliert.

K. *Ammoniummanganooxalat.* a) $MnC_2O_4,(NH_4)_2C_2O_4,2H_2O$. — Man sättigt die sd., möglichst konz. Lsg. von $(NH_4)_2C_2O_4$ mit MnC_2O_4, filtriert heiß und preßt die sich zuerst ausscheidenden Krusten zwischen Filtrierpapier ab. Mikroskopische, quadratische Prismen. Souchay u. Lenssen.

			Souchay u. Lenssen.
MnO	71.2	23.48	24.18
$(NH_4)_2O$	52.0	17.16	
$2C_2O_3$	144.0	47.49	46.83
$2H_2O$	36.0	11.87	
$MnC_2O_4,(NH_4)_2C_2O_4,2H_2O$	303.2	100.00	

b) $MnC_2O_4,2(NH_4)_2C_2O_4,4H_2O$. — Scheidet sich aus der Mutterlauge des vorigen nach 24 Stunden in der Kälte ab. Aus mikroskopischen Prismen bestehende Kristallrinden. — Enthalten 15.24 Mn, 46.20 C_2O_3; ber. 15.37 MnO, 46.63 C_2O_3. Souchay u. Lenssen.

c) $MnC_2O_4,5(NH_4)_2C_2O_4,8H_2O$. — Wird die Mutterlauge des vorigen mit etwas W. versetzt und tagelang stehen gelassen, so scheiden sich warzige Kristallrinden ab. — Enthalten 7.14 MnO, 47.48 C_2O_3; ber. 7.84 MnO, 47.57 C_2O_3. Souchay u. Lenssen.

Diese Doppelsalze sind weiß oder rötlich, verwittern an der Luft und zersetzen sich mit Wasser. Souchay u. Lenssen.

L. *Manganoxalat einer höheren Oxydationsstufe.* — Höhere Manganoxyde geben mit kalter konz. $H_2C_2O_4$ eine braune Lsg., die sich auf Zusatz von KOH purpurrot (unter Bildung von $KMnO_4$?) färbt. Fromherz (*Schw.* **44**, 339). — Lockere Braunsteinerze geben mit Oxalsäurelsg. eine purpurne Lsg., die langsam in der Kälte, sogleich beim Erhitzen in CO_2 und MnC_2O_4 zerfällt. Hierbei fällt verhältnismäßig mehr MnC_2O_4 nieder, als CO_2 entweicht, da das Oxydsalz gleichzeitig Oxydulsalz in Lsg. zu halten vermag. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* **51**, (1832) 88).

M. *Manganotartrat.* $MnC_4H_4O_6$. — Weinsäure verhindert die Fällung von Mangani- und Manganosalzen durch Natriumborat, -karbonat und -arsenat nicht. ROSE. — Manganotartrat schießt aus einem heißen Gemisch der Lsgg. von $MnCl_2$ und $K_2H_4C_4O_6$, woraus zuerst $KH_5C_4O_6$ auskristallisiert, beim Erkalten in kleinen, weißen Kristallen an, die durch sd. W in saures und zurückbleibendes basisches Salz zerlegt werden. PFAFF (*Schw.* **4**, 377). — Die Oxyde, welche beim trockenen Erhitzen des Salzes entstehen, sind dieselben wie bei $MnCO_3$ (S. 327) GORGEU.

N. *Manganitartrat.* — Eine kalte, konz. Lsg. von Weinsäure gibt mit Mn_3O_4 eine braune, sich beim Abdampfen zersetzende Lsg., welche mit KOH übersättigt braun bleibt, ohne einen Nd. abzuscheiden. FROMHERZ (*Schw.* **44**, 338). — Man oxydiert eine alkalische Lsg. von Manganosalz mit FEHLING'scher Lsg., wobei sich Cu_2O ausscheidet. — Die Lsg. von Manganitartrat gibt an oxydable Substanzen leicht O ab, nimmt ihn aber beim Durchsaugen von Luft wieder auf. CHRISTENSEN (*Kgl. Danke Vidensk. Selsk. Forh.* **1896**, 96; *Ref. Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 141).

O. *Manganocyanid.* $Mn(CN)_2$. — KCN gibt mit Manganosalzen einen graugelben, ITTNER (*Beitr. zur Geschichte der Blausäure, Freiburg u. Constanz* **1809**); gelben, PROUST (*Ann. Chim.* **60**, 185, 225; *N. Gehl.* **3**, 549); gelbweißen, WITTSTEIN (*Repert.* **63**, 314); graugrünen, RAMMELSBERG (*Pogg.* **42**, (1837) 117); schwach rötlichweißen, GMELIN (*Handbuch* **1848**, IV, 336), voluminösen Nd. Derselbe bräunt sich schnell an der Luft, RAMMELSBERG, wird durch stärkere SS. zersetzt und gibt mit überschüssigen Alkali- etc. -cyaniden Doppelcyanide.

P. *Manganicyanid.* $Mn(CN)_3$. — Nur in Verbindung mit anderen Cyanmetallen bekannt.

Q. $Mn_5(CN)_{12}$. — Der Nd., welchen Manganicyankalium in Manganosalzen erzeugt. Rotgelb. RAMMELSBERG.

R. *Manganocyanwasserstoffsäure.* $H_4Mn(CN)_6$. — Man zersetzt eine wss. Suspension von Bleimanganocyanid mit H_2S, filtriert und verdampft rasch im Vakuum. Kleine Haufen farbloser Kristalle, wenig lösl. in A., ll. in W., unl. in Ae. Aeußerst leicht veränderlich, auch in Lsg. unter Abscheidung von $Mn(OH)_2$. DESCAMPS (*Ann. Chim. Phys.* [5] **24**, (1881) 185).

S. *Ammoniummanganocyanid.* α) $NH_4CN,Mn(CN)_2$. — 1. Bei tropfenweisem Versetzen einer Lsg. von Manganoacetat mit NH_4CN fällt zuerst ein ganz weißer Nd. aus, der sich beim Umschütteln wieder löst. Bei Zusatz von mehr NH_4CN fällt dann das Doppelsalz aus. — 2. Durch Verdunsten der Lsg. von β). — 3. Durch Fällen der Lsg. von β) mit Alkohol. EATON u. FITTIG (*Ann.* **145**, (1868) 170).

			EATON u. FITTIG.		
			Nach 1.	Nach 2.	Nach 3.
Mn	55	36.42	36.59	36.18	36.28
4H	4	2.65			
3C	36	23.84			
4N	56	37.09	36.88		
$Mn(NH_4)(CN)_3$	151	100.00			

β) $(NH_4)_4Mn(CN)_6$. [$4NH_4CN,Mn(CN)_2$]. — Ist unzweifelhaft in der Lsg. enthalten, welche beim Auflösen von α) in überschüssigem NH_4CN entsteht. Bei allen Versuchen zur Isolierung scheidet sich jedoch α) ab. EATON u. FITTIG (*Ann.* **145**, (1868) 170).

T. $4NH_4Cl,MnCl_3,{}^1/_2C_2H_4O_2$ oder $5NH_4Cl,MnCl_3,{}^1/_2C_2H_4O_2$. — Man verfährt wie zur Darstellung von $2KCl,MnCl_3$ (s. S. 355), benutzt aber statt $KMnO_4$ und $C_2H_3O_2K$ die entsprechenden NH_4-Salze. Läßt man den Zusatz von Ammoniumacetat fort, so erhält man ein Derivat des $MnCl_4$. MEYER u. BEST (*Z. anorg. Chem.* **22**, (1899) 187).

	Ber. für $4NH_4Cl,MnCl_3,{}^1/_2C_2H_4O_2$	Ber. für $5NH_4Cl,MnCl_3,{}^1/_2C_2H_4O_2$	MEYER u. BEST. Gefunden.
Mn	13.58	12.00	12.79
Cl	61.25	61.81	62.32
NH_4	17.79	19.64	18.53
$C_2H_4O_2$	7.41	6.55	6.36
	100.03	100.00	100.00
act. Cl	8.7	7.7	7.27

U. *Manganorhodanid.* $Mn(CNS)_2,3H_2O$. — Durch Umsetzung berechneter Mengen $Ba(CNS)_2$ und $MnSO_4$ in großen, schönen Kristallen. GROSSMANN (*Ber.* **37**, (1904) 562). — Die Lsg. von $MnCO_3$ in HCNS liefert beim Verdunsten über konz. H_2SO_4 undeutliche, farblose Kristalle, die zwischen 160 und 170° ihr Kristallwasser verlieren und dann schmelzen. Bei Luftabschluß entwickeln sie bei stärkerem Erhitzen N, CN und viel CS_2, nach dem Glühen hinterlassen sie ein schwärzliches Pulver, größtenteils aus MnS bestehend, das mit HCl unter Zurücklassung von Kohle H_2S entwickelt. MEITZENDORFF (*Pogg.* **56**, (1842) 63); auch PORRET (*Phil. Trans.* **1814**, 527; *Ann. Phil.* **13**, 356). — Ll. in W. und Alkohol, MEITZENDORFF; unl. in abs. Alkohol. GROTTHUS (*Schw.* **20**, 225; **32**, 272). — Enthält 24.18 und 24.15 Mn; ber. 24.42. GROSSMANN.

V. *Manganosulfokarbonat.* — $MnCl_2$ bildet mit Calciumsulfokarbonat zuerst eine durchsichtige, dunkelbraune Flüssigkeit, welche sich dann gelb färbt und ein rotgelbes Pulver absetzt. Dieses wird beim Trocknen etwas dunkler; zerfällt bei der Destillation in CO_2, S und zurückbleibendes grünes MnS; löst sich ein wenig mit gelber Farbe in Wasser. BERZELIUS.

W. *Mangankarbophosphid.* — Eine Legierung von 68 % Mn, 25 % P und 5 % C dient mit Vorteil als Zusatz zu Stahl; sie ist spröder und leichter schmelzbar als Manganeisen und entzieht dem Metallbade weniger Hitze als andere Zusätze. STEVENSON u. MARQUARD (*D. R.-P.* 146205 (1903)).

X. *Mangankarbonophosphat.* — Manganophosphat löst sich unter der Einw. von komprimiertem CO_2 in W. auf; eine definierte Verbindung konnte nicht gewonnen werden. BARILLÉ (*Compt. rend.* **137**, 566; *J. B.* **1904**, 504).

Y. *Verbindungen von Mangansalzen mit Pyridin, Chinolin und Phenylhydrazin.* I. *Mit Pyridin.* a) $Mn(NO_3)_2,2C_5H_5N,2H_2O$. *Dipyridinmanganonitrat.* — Durch Verdunsten einer mit Pyridin versetzten konz. Lsg. von $Mn(NO_3)_2$ bei Zimmertemp. Ausgeschiedene Hydroxyde sind abzufiltrieren. Rosa gefärbte Tafeln, infolge Beimischung von MnO_2 zuweilen mit braunem Anflug. GROSSMANN (*Ber.* **37**, (1904) 1255).

	Berechnet.	GROSSMANN. Gefunden.	
Mn	14.74	14.63	14.89
N	7.52	7.17	7.32

b) $MnCl_2,2C_5H_5N$. *Dipyridinmanganochlorid.* — α) *Braune Verbindung.* — Eine konz. heiße Lsg. von $MnCl_2$ wird mit überschüssigem Pyridin versetzt. Sofort tritt Bräunung unter Abscheidung eines festen Körpers ein. Es wird rasch aufgekocht, im verschlossenen Gefäß erkalten gelassen, abgesaugt und mit Ae. getrocknet. — Kaffeebraun, unter Oxydation bald nachdunkelnd. Ll. in lauwarmem W., gegen $AgNO_3$ und $(NH_4)_2S$ in der Kälte normal reagierend. Aus absol. A. umkristallisierbar, geht jedoch dabei in β) über. Riecht in trockenem Zustande stark nach Pyridin, verliert bei $^3/_4$ stündigem Erhitzen auf 160 bis 165° $^1/_2$ Mol. Pyridin und wird dabei rosa.

Molekulare Leitfähigkeit bei 0°:

v	32	64	128	256	512	1024
μ	94.81	104.68	110.68	115.87	120.95	122.03

REITZENSTEIN (*Z. anorg. Chem.* **18**, (1898) 292).

		REITZENSTEIN.
Mn	19.37	19.33
Cl	25.00	24.56
C_5H_5N	55.63	55.52
$MnCl_2,2C_5H_5N$	100.00	99.41

Das auf 160° erhitzte Salz enthielt 24.49 Mn (ber. für $MnCl_2,1^1/_2C_5H_5N$ 22.49).

β) *Rosa Verbindung.* — 1. Durch mehrtägiges Liegenlassen von $MnCl_2,2C_5H_5N$ zwischen Filtrierpapier. — 2. Durch Fällen einer Lsg. von $MnCl_2$ in absol. A. mit überschüssigem Pyridin. — 3. Man erhitzt feinzerriebenes,

kristallisiertes $MnCl_2$ $^3/_4$ Stunden auf 160° und fügt Pyridin im Ueberschuß hinzu. — 4. Durch Umkristallisieren von *α*) aus absol. Alkohol. — Die Leitfähigkeit ist die gleiche wie die von *α*). REITZENSTEIN.

		REITZENSTEIN.		
		Nach 1.	Nach 2. 3. 4.	
Cl	25.00		24.40	
Mn	19.37	19.23	18.83	18.99
C_5H_5N	55.63		55.26	
$MnCl_2,C_5H_5N$	100.00		98.49	

c) $MnCl_2,C_5H_5N,HCl$. *Monopyridinmanganochloridchlorhydrat.* — $MnCl_2$ und Pyridinchlorhydrat werden im Verhältnis der Molekulargewichte in W. gelöst und auf dem Wasserbade abgedampft. Der Rückstand wird getrocknet, in A. gelöst und filtriert; das Filtrat scheidet alsdann Kristalle aus. Mattrosa, beim Stehen an der Luft beständig, aus W. und A. umkristallisierbar. PINCUSSOHN (*Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 388).

	Berechnet.	PINCUSSOHN. Gefunden.
Mn	22.73	22.65
C_5H_4N	32.64	32.48

d) $MnCl_2,2C_5H_5N,HCl$. *Dipyridinmanganochloridchlorhydrat.* — Die wss. Lsg. von salzsaurem Pyridin wird mit $MnCl_2$ versetzt, vom Ungelösten abfiltriert und die im Filtrat sich abscheidenden Kristalle abgesaugt. Gelb, ll. in W. und A., jedoch mit rosa Farbe; unl. in Ae., nicht umkristallisierbar. Schmp. 170 bis 175°. PINCUSSOHN (*Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 388).

	Berechnet.	PINCUSSOHN. Gefunden.
Mn	15.41	15.53
C_5H_5N	44.25	43.95

e) $MnCl_3,2C_5H_5N,HCl$. *Dipyridinmanganichloridchlorhydrat.* — Eine Lsg. von $MnCl_3$, dargestellt nach MEYER u. BEST (Vgl. $MnCl_3$, S. 303). wird mit einer konz. Lsg. von C_5H_5N,HCl in A. versetzt, unter Umschütteln wasserfreier Ae. hinzugegeben und zur Vervollständigung der Kristallisation in Eis gestellt. Glänzende, schwarzgrüne Nadeln, in wasserfreier Atmosphäre einige Zeit haltbar, sonst auch im geschlossenen Gefäß Cl abgebend und sich unter Reduktion entfärbend. In absol. A. mit brauner Farbe lösl., in mit HCl gesättigtem mit grüner; aus letzterer Lsg. durch Ae. wieder fällbar, jedoch in weniger reiner Form. In W. zuerst mit klar rotbrauner Farbe lösl., dann bald unter Abscheidung von Manganioxydhydrat zersetzlich. MEYER u. BEST (*Z. anorg. Chem.* **22**, (1898) 179).

		MEYER u. BEST.		
Mn	14.03	14.61	14.00	
Cl	45.13	44.70	44.20	44.67
C_5H_5N,H	40.84			
$MnCl_3,2C_5H_5N,HCl$	100.00			
act. Cl	9.03	8.60	8.88	8.60

f) $MnCl_4,2C_5H_5N$. *Dipyridinmangantetrachlorid.* — Frisch gefälltes Mangandioxydhydrat wird mit stark salzsaurem Pyridin (2 Mol. oder Ueberschuß) einige Zeit stehen gelassen und dann filtriert. Das dunkelbraune Filtrat färbt sich beim Eindampfen auf dem Wasserbade hellgrün. Nach mehreren Tagen scheiden sich große, schön hellgrüne Kristalle aus, mit absol. A. und Ae. zu trocknen. In W. farblos lösl.; das Cl ist in der Kälte völlig fällbar; $(NH_4)_2S$ gibt einen fleischfarbenen Nd. Verliert bei mehrtägigem Liegen zwischen Filtrierpapier 2 At. Cl.

Molekulare Leitfähigkeit bei 0°:

v	32	64	128	256	512	1024
μ	104.59	112.88	120.07	123.56	129.55	136.15

REITZENSTEIN (*Z. anorg. Chem.* **18**, (1898) 290).

	Berechnet.		REITZENSTEIN. Gefunden.	
Mn	15.49		15.26	
Cl	40.00	39.16	40.52	39.45
N	7.88		7.98	

g) $MnBr_2,2C_5H_5N$. *Dipyridinmanganobromid.* — Kristallisiert auf Zusatz von C_5H_5N zu einer wss. Lsg. von $MnBr_2$ in weißen Nadeln, MEYER u. BEST. Durch Fällen einer alkoholischen Lsg. von $MnBr_2$ mit Pyridin in rosa gefärbten, kurz prismatischen Nadeln erhalten. GROSSMANN (*Ber.* **37**, (1904) 564). — Verliert beim Erwärmen mit W. Pyridin. MEYER u. BEST.

	Berechnet.	MEYER u. BEST. Gefunden.	GROSSMANN. Gefunden.
Mn	14.75	14.96	14.97
Br	42.87	42.26	42.08
N	7.53		7.44

h) $MnBr_2,6C_5H_5N$. *Hexapyridinmanganobromid.* — Durch Lösen von wasserfreiem $MnBr_2$ in überschüssigem sd. Pyridin. Kristallisiert, da in Pyridin wl., sofort beim Erkalten und ist schnell zwischen Filtrierpapier zu trocknen, da es leicht Pyridin verliert und dabei trübe wird. Vierseitige, stark glänzende, schwach grünlich gefärbte, rhomboedrische Tafeln. GROSSMANN (*Ber.* **37**, (1904) 564).

	Berechnet.		GROSSMANN. Gefunden.	
Mn	7.98		7.89 7.66	
Br	23 21		22.51	
N	12.22	11.92	11.96	11.76

i) $MnBr_2,2C_5H_5N,HBr$. *Dipyridinmanganobromidbromhydrat.* — Man löst frisch gefälltes Mangandioxydhydrat in äth. oder alkohol. HBr und setzt eine alkohol. Lsg. von C_5H_5N,HBr hinzu. Das sich sofort ausscheidende Doppelsalz wird mit A. und Ae. gewaschen. Weiße Nadeln, die sich beim Umkristallisieren zersetzen und an der Luft zerfließen. MEYER u. BEST (*Z. anorg. Chem.* **22**, (1899) 182).

	Berechnet.	MEYER u. BEST. Gefunden.
Mn	10.28	10.48
Br	59.81	59.30

k) $Mn(CNS)_2,2C_5H_5N$. *Dipyridinmanganorhodanid.* — Durch längeres Kochen einer alkoholischen Lsg. von $Mn(CNS)_2$ mit der berechneten Menge Pyridin und Erkaltenlassen. Gelbe Kristallmasse. GROSSMANN (*Ber.* **37**, (1904) 562).

	Berechnet.	GROSSMANN. Gefunden.
Mn	16.70	16 89
N	8.53	8.18

l) $Mn(CNS)_2,4C_5H_5N$. *Tetrapyridinmanganorhodanid.* — Fällt beim Versetzen der wss. Lsg. von $Mn(CNS)_2$ mit Pyridin aus. Kann aus pyridinhaltigem W., A. oder reinem Pyridin umkristallisiert werden. Farblose, glänzende, monokline Prismen, die lebhafte Interferenzfarben zeigen. Nicht luftbeständig. GROSSMANN.

	Berechnet.	GROSSMANN. Gefunden.
Mn	11.28	11.38 11.58
S	13.17	13.10
N	11.52	11.78

II. *Mit Chinolin.* a) $MnCl_2,2C_9H_7N$. *Dichinolinmanganochlorid.* — Man versetzt eine Lsg. von kristallisiertem $MnCl_2$ in absol. A. mit überschüssigem Chinolin. Es tritt augenblicklich Trübung und bald kristallinische Ausscheidung ein. Mit Ae. zu waschen. Unl. in W., unter Zers. in heißem; lösl. in abs. A. in der Kälte. Ber.: Mn 14.32; Gef. 14.33. REITZENSTEIN (*Z. anorg. Chem.* **18**, (1898) 295).

b) $MnCl_3,2C_9H_7N,HCl$. *Dichinolinmanganichloridchlorhydrat.* — Man sättigt die braune Lsg., welche durch Reduktion einer Lsg. von $Ca(MnO_4)_2$ mit Eisessig entsteht, mit gasförmigem HCl, und fügt in Eisessig gelöstes Chinolinchlorhydrat hinzu. Das sich ausscheidende Doppelsalz gleicht vollständig der analogen Pyridinverbindung, ist aber viel unbeständiger. MEYER u. BEST.

III. $MnSO_4,2C_6H_5N_2H_3,H_2O$. *Diphenylhydrazinmanganosulfat.* — Man löst 10 g kristallisiertes $MnSO_4$ in 500 ccm kochendem W. und setzt 9 g Phenylhydrazin hinzu. Kristallisiert nach dem Einengen auf 150 ccm und Abkühlen. Farblos oder ganz schwach gelblich, kristallinisch, weniger beständig als die analoge Zn-, Cd-, Co- und Ni-Verbindung. Zersetzt sich bei raschem Erhitzen auf 150° unter Abspaltung von W. und Phenylhydrazin, bei 100° ist es unverändert. Löst sich bei 16° in 55 T. W., doch ist die Lsg. an der Luft sehr unbeständig. Reaktionen wie die des Zinksalzes (vgl. Bd. IV, 1, Nachtrag), SCHJERNING (*J. prakt. Chem.* [2] **47**, (1893) 86).

		SCHJERNING.
Mn	18.44	18.50
SO_3	20.78	20.96
$C_6H_5N_2H_3$	56.10	56.87
H_2O	4.68	4.13
$Mn(C_6H_5N_2H_3)_2SO_4,H_2O$	100.00	100.46

Mangan und Kalium.

I. Kalium, Mangan und Sauerstoff. A. *Manganigsaures Kalium, Kaliummanganit.* Vgl. auch S. 258. a) $K_2O,2MnO_2$. — 1. Bei starkem Glühen von $KMnO_4$ bleiben schließlich 84.7 % braunschwarzer Rückstand von der Zusammensetzung $K_2O,2MnO_2$ (ber. 83.55). Dieser gibt an W. 21 % K_2O ab: $5(K_2O,2MnO_2) = 2(K_2O,5MnO_2) + 3K_2O$ (ber. 21.41), und hinterläßt $K_2O,5MnO_2$ (gef. 15.26 % disp. O; ber. 15.12). RAMMELSBERG (*Ber.* 8, (1875) 232). Nach MORAWSKI u. STINGL (*J. prakt. Chem.* [2] **18**, (1878) 93), welche die letztere Verb. anhaltend mit h. W. auswuschen, enthält sie bei 100° im Mittel 52.89 % Mn, 10.5 K, 0.69 H (ber. für $K_2O,8MnO_2,3H_2O$ = 52.12; 9.26; 0.71), aber noch etwas freies KOH. Bei 250° beginnt sie O aufzunehmen und enthält, bei 290° getrocknet, 82.33 % MnO_2, 8.64 K u. 0.6 Ca (von unreinem $KMnO_4$ herrührend). POST (*Verh. z. Beförd. d. Gewerbefl.* **58**, 468; *Ber.* **13**, (1880) 53).

b) $K_2O,5MnO_2$. Beim Einleiten von CO_2 in die Lsg. von reinem [d. h. wohl nur überschüss. KOH enthaltendem] K_2MnO_4 entsteht unter B. von $KMnO_4$ ein gelber, wasserhaltiger Nd., welcher die Gesamtmenge des Mn als MnO_2 enthält und, mit reinem W. ausgewaschen, $K_2O,5MnO_2,xH_2O$ hinterläßt (gef. 17.2 % K_2O im wasserfrei gedachten; ber. 17.80). GORGEU (*Ann. Chim. Phys.* [3] **66**, (1862) 158). Wahrscheinlich wird er durch Waschen mit W. zersetzt und enthält ursprünglich mehr Kalium, denn beim Waschen mit W., das 0.3 % KOH enthält, hinterbleibt $K_2O, 4MnO_2$; mit W., das 1 % KOH enthält, $K_2O, 3MnO_2$. GORGEU (*Compt. rend.* **84**, (1877) 177). Nach POST (*Verh. z. Beförd. d. Gewerbefl.* **58**, 468; *Ber.* **12**, (1879) 1459), welcher den Nd. aus unreinem K_2MnO_4 darstellte, denselben häufig mit W. auskochte und bei 260 bis 300° trocknete, bei welcher Temp. bereits O entweicht, enthält er außer CO_2, kleinen Mengen Fe_2O_3, Al_2O_3, SiO_2, CaO und Unlöslichem 74.8 bis 78.5 % MnO_2 und 5.1 % K. — Eine mit 20 % KOH versetzte Lsg. von $KMnO_4$ vermag $K_2O,5MnO_2$ (oder auch MnO_2,xH_2O) beim Kochen zu einer grünen Lsg. von K_2MnO_4 aufzulösen. GORGEU (*Compt. rend.* **110** (1890) 1134; *Bull. soc. chim.* [3] **4**, 16).

c) $K_2O,8MnO_2,3H_2O$. — Man verfährt wie zur Darstellung von d), erhitzt aber die Schmelze etwas höher. Große schwarze Blättchen, verlieren ihr W. bei 150 bis 160°. (Woher dies W.? EPHR.) ROUSSEAU (*Compt. rend.* **114**, (1892) 72).

	Berechnet.	ROUSSEAU. Gefunden.	
Mn	52.13	52.96	52.98
K_2O	11.14	10.21	
H_2O	6.39	6.36	6.35

d) $K_2O,16MnO_2,6H_2O$. — Man schmilzt 3 g K_2CO_3 und 5 g KCl im offenen Platintiegel und gibt in kleinen Portionen 3 g K_2MnO_4 hinzu. Nach sechs- bis achtstündigem Erhitzen über einer kleinen, leuchtenden Flamme (oder bei der stärksten Hitze der Bunsenflamme, nicht aber bei einer dazwischenliegenden Temp.), zieht man mehrfach mit sd. W. aus und schlämmt die amorphen Teile heraus. Schwarze Blättchen. Ll. in konz. HCl, verliert sein W. bei 130 bis 200°. (Woher dies Wasser?) ROUSSEAU (*Compt. rend.* **114**, (1892) 72).

	Berechnet.	ROUSSEAU Gefunden.
Mn	55.21	55.20 (Mittel v. 5 Anal.)
K_2O	5.89	5.27
H_2O	6.77	6.77 (Mittel v. 3 Anal.).

e) $K_2O,32MnO_2,10H_2O$. — Man erhitzt 10 g KCl mit 3 g K_2MnO_4 im Platintiegel auf Orangerotglut, bis das KCl verflüchtigt ist. Oberhalb der Schmelze bildet sich ein Ring von schwarzen Blättern des Manganites, welcher mit W. ausgekocht wird. ROUSSEAU (*Compt. rend.* **114** (1892) 73).

	Berechnet.	ROUSSEAU Gefunden.		
Mn	57.52	58.12		58.35
K_2O	3.07		2.53	
H_2O	5.88	5.74	5.85	6.14

Frühere Arbeiten von ROUSSEAU über denselben Gegenstand, deren Resultate er durch obiges berichtigte: *Compt. rend.* **104**, (1887) 786, 1798).

B. *Kaliummanganat.* K_2MnO_4. — *Mineralisches Chamäleon, Chamäleon minerale,* welcher Name jedoch jetzt vielfach auch für D gebraucht wird. — *Bildung.* — 1. Entsteht beim Glühen irgend eines Oxyds des Mn mit KOH, K_2CO_3, KNO_3 oder KOH und $KClO_3$. In den beiden letzteren Fällen wird der O zur B. des Manganats vom KNO_3 oder vom $KClO_3$ geliefert, bei Anwendung von KOH oder K_2CO_3 von der Luft. Wird diese abgehalten, so wird bei Anwendung von Braunstein ein Teil desselben zu Manganioxyd reduziert: $3MnO_2 = Mn_2O_3 + MnO_3$. MITSCHERLICH (*Pogg.* **25**, (1832) 287). Nach CHEVILLOT u. EDWARDS (*Ann. Chim. Phys.* **4**, (1842) 290) absorbieren 87 T. Braunstein, mit der vierfachen Menge KOH in O geglüht 18.6 bis 20.6 T. O, also etwas über 1 Mol., doch enthielt vielleicht der Braunstein Mn_2O_3 beigemengt. Die O-Absorption beginnt bei dunkler Rotglut und ist auch bei raschem Einleiten des O eine fast vollständige. BÉCHAMP (*Ann. Chim. Phys.* [3] **57**, 293; *J. B.* **1859**, 180). Die Spaltung des Braunsteins in Oxyd und Säure erfolgt bei Ggw. von KOH schon bei 130°, die Aufnahme von O erst später bei höherer Temp.; niedrigere Manganoxyde erzeugen erst bei anfangender Rotglut unter O-Absorption Manganat. BEKETOFF (*Bull. soc. chim.* **1**, 43; *J. B.* **1859**, 179). Allerdings erhielten CHEVILLOT u. EDWARDS bei starkem Erhitzen von Braunstein mit KOH in N kein K_2MnO_4, aber nach ELLIOT u. STORER (*Proc. Amer. Acad. of arts and sciences* **5**, 222; *J. B.* **1861**, 261) zersetzt sich bereits gebildetes K_2MnO_4 weit unter der Rotglut in N unter B. von Stickoxyden, während bei 180° auch in Stickstoff K_2MnO_4 entsteht. — 2. $KMnO_4$ wird zu K_2MnO_4 reduziert, wenn man es auf 240° erhitzt, P. THENARD, CHEVILLOT u. EDWARDS; wenn es in alkal. Lsg. mit schwach wirkenden Reduktionsmitteln behandelt oder wenn es mit KOH, D. 1.33, anhaltend gekocht, LUBOLDT, ASCHOFF, oder auf mehr als 130° erhitzt wird. P. THENARD (*Compt. rend.* **42**, 382; *J. B.* **1856**, 385). Dabei färbt sich die Lsg. unter

Entwicklung von O schwarz, dann grün. LUBOLDT (*J. prakt. Chem.* **77**, 315; *J. B.* **1859**, 181).

Darstellung. 1. Man glüht 1 T. sehr fein gepulverten Braunstein mit 3 T. KNO_3, oder bei freiem Luftzutritt mit 2 T. KOH oder K_2CO_3, bis eine Probe nach dem Erhalten größtenteils mit dunkelgrüner Farbe in W. l. ist. Bei Anwendung von KNO_3 wird das Gemisch während des Glühens dickflüssiger und geht endlich in einen teigigen Zustand über. — So erhält man das sog. *mineralische Chamäleon*, welches schwarzgrün ist, ein dunkelgrünes Pulver gibt und neben K_2MnO_4 noch Mn_2O_3, KOH, K_2CO_3 und KNO_2 enthalten kann. Um aus demselben das reine kristallisierte Salz zu erhalten, löst man es in wenig W., gießt die grüne Lsg. vom Mn_2O_3 ab und läßt sie im Vakuum über konz. H_2SO_4 verdunsten, wobei sich schöne Kristalle abscheiden. MITSCHERLICH. ZWENGER (*Ann.* **91**, 46; *J. B.* **1854**, 353). — 2. Rein darstellbar durch Eintragen einer äquivalenten Menge von $KMnO_4$ in geschmolzenes KOH und zweistündiges Erhitzen auf schwache Rotglut. JOLLES (*Rep. anal. Chem.* **7**, 485; *Z. anal. Chem.* **28**, (1889) 238). Nach KASSNER u. KELLER (*Arch. Pharm.* **239**, (1901) 473) läßt sich aus äquivalenten Mengen $KMnO_4$ und KOH kein reines K_2MnO_4 herstellen, sondern nur, wenn das $1\frac{1}{2}$ bis 2fache an KOH angewandt wird. Sie lösen zur Darst. KOH in wenig W., tragen sehr fein gepulvertes $KMnO_4$ in die Lsg. ein und rühren unter starkem Erhitzen bis zum Verdunsten des W., streichen darauf die M. auf Thon und erhitzen sofort in einem vorgewärmten, dicht verschließbaren Ofen auf 200 bis 300°. Vorteilhaft nimmt man auch das Verdampfen des W. bereits im Ofen selbst vor. — 3. Bei längerem Kochen einer gesättigten Lsg. von $KMnO_4$ mit KOH, D. 1.33, färbt sich die Flüssigkeit unter lebhafter Entwicklung von O, aber ohne irgendwelche Abscheidung von Mangandioxydhydrat rasch grün und scheidet beim Abkühlen reichlich K_2MnO_4 als Kristallpulver ab, das sich auf Thon unzersetzt trocknen und durch Auflösen in verd. KOH und Verdunsten der Lsg. im Vakuum über konz. H_2SO_4 umkristallisieren läßt. ASCHOFF (*Die Uebermangansäure usw., Berlin* **1861**, 15; *J. B.* **1860**, 167). Vgl. $KMnO_4$.

Schöne, grüne Kristalle, MITSCHERLICH, zwischen tombakbraun und kupferrot mit einem Stich ins Stahlbraune, nie grün, ZWENGER, so intensiv gefärbt, daß selbst die kleinsten Kristalle fast schwarz und undurchsichtig erscheinen, ASCHOFF; von prachtvollem Metallglanz, den sie an der Luft rasch verlieren, worauf sie matt dunkelgrün, fast schwarz erscheinen, ZWENGER, ASCHOFF; härter als Kalkspat, sehr spröde, von kleinmuschligem Bruche und blaugrünem (dunkelgrünem, ASCHOFF) Pulver, ZWENGER. Rhombisch, isomorph mit K_2SO_4, K_2SeO_4 und K_2CrO_4. $a:b:c = 0.5638:1:0.7570$. Beobachtete Formen: b {010}, c {001}, p {1$\bar{1}$0}, q {021}, k {041}, o {111}, x {221}. $(110):(1\bar{1}0) = {}^*58^\circ 50'$; $(021):0\bar{2}1) = {}^*113^\circ 0'$. MITSCHERLICH (*Pogg.* **25**, (1832) 287; *Rammelsberg's Handb.* **1881**, I, 602). Wird bei 450° durch darüber geleiteten Wasserdampf in O und in ein Gemenge von Mn_2O_3 und KOH zersetzt: $2K_2MnO_4 + 2H_2O = 4KOH + Mn_2O_3 + 3O$. Leitet man dann Luft über den Rückstand, so entsteht von neuem K_2MnO_4. TESSIÉ DU MOTHAY (*L'Instit.* **1868**, 48; *J. B.* **1867**, 125). Wurde zur Darstellung von Sauerstoff in New-York gebraucht. H. VOGEL (*Ber.* **3**, (1870) 901). Vgl. auch WEPPEN (*Arch. Pharm.* [2] **194**, (1870) 73); DUTREMBLAY u. LUGAN (*J. Pharm. Chim.* [6] **6**, (1897) 392 und Bd. I, 1, S. 6). — Beim Glühen des reinen Salzes in CS_2-Dampf tritt heftige Explosion ein; enthält es reichliche Mengen KOH, so reagiert es ohne Verpuffung nach: $K_2MnO_4 + 2CS_2 = K_2S_3 + MnS + 2CO_2$. W. MÜLLER (*Pogg.* **127**, 404; *J. B.* **1866**, 120).

Die Lsg. entwickelt mit $FeCl_3$ sehr reinen O; es hinterbleibt der sog. *Liquor ferri oxychlorati*. Mit $CuSO_4$ entwickelt sich gleichfalls O, die Lsg. färbt sich rot und scheidet einen weißgrauen Nd. ab, nach GAWALOWSKI vielleicht Cuprosulfat, welches durch HNO_3 zu $CuSO_4$ oxydiert wird. GAWALOWSKI (*Z. Oesterr. Apoth. V.* **43**, 377; *C.-B.* **1905**, I, 1551). —

Reagiert beim Kochen mit S nach: $2K_2MnO_4 + 5S + 2H_2O = Mn_2O_3,H_2O + 2K_2S_2O_3 + H_2S$. Senderens (*Bull. soc. chim.* [3] **7**, 511; *J. B.* **1892**, 546). — Entwickelt beim Kochen mit HNO_3, unter Fällung von Mangandioxydhydrat (III, 2, 252), 8.7 % Sauerstoff: $K_2MnO_4 + 2HNO_3 = 2KNO_3 + MnO_2 + H_2O + O$ (ber. 8.11). — Konz. Schwefelsäure scheidet aus K_2MnO_4 wasserfreies Mn_2O_7 und MnO_2 ab. Aschoff. — Löst sich mit grüner Farbe in verd. (nicht in konz., Aschoff) KOH und kristallisiert beim Verdunsten der Lsg. im Vakuum unverändert. Die anfangs ebenfalls grüne Lsg. des Chamäleon in KOH-freiem W. verändert ihre Farbe bald und wird nacheinander blau, violett, purpurn, endlich karmoisinrot, indem zunächst $KMnO_4$ und braunes, kristallinisches Kaliummanganit, darauf Mangandioxydhydrat (vgl. III, 2, 339) und KOH entstehen. Mitscherlich: $3K_2MnO_4 + 2H_2O = 2KMnO_4 + 4KOH + MnO_2$. Auch ausgekochtes, luftfreies W. bewirkt diese Zersetzung, Fromherz, kochendes luftfreies W. bewirkt sie sogleich, Aschoff. Wegen B. von freiem KOH bleibt sie unvollständig. E. Mulder (*Scheik. Verh. en Onderz.* **1**, 2, *Onderz.* 62; *J. B.* **1858**, 581). — Dieselbe Zers. bewirken verdd. nicht reduzierende Säuren, auch das CO_2 der Luft oder Einleiten von CO_2, wobei $^1/_6$ des disp. O in das Mangandioxyd, $^5/_6$ in die $HMnO_4$ übergehen. Aschoff: $3K_2MnO_4 + 2CO_2 = 2KMnO_4 + MnO_2 + 2K_2CO_3$. Diese Bestimmung erweist die Unrichtigkeit von Phipson's Annahme (*Compt. rend.* **50**, (1860) 694), daß im K_2MnO_4 ein neutrales, im $KMnO_4$ ein saures Salz ein und derselben Säure vorliege und die Umwandlung des einen in das andere lediglich auf einer Entziehung von Kalium beruhe. Aschoff. Vgl. auch Erlenmeyer u. Lewinstein (*Zeitschr. Chem.* **1860**, 392; *J. B.* **1860**, 166) und S. 350). — Ammoniumsalze bewirken bei Gegenwart von NH_3 die Umwandlung in $KMnO_4$ nach: $3K_2MnO_4 + 4NH_4Cl = 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KCl + 4NH_3 + 2H_2O$. Retgers (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **10**, (1891) 1); Doyer van Cleef (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **20**, (1901) 198). — Die alkalische Lsg. liefert mit gewissen Schwermetalloxyden (z. B. CoO) unlösl., konstant zusammengesetzte Verbindungen. Jolles.

			Mitscherlich (1).	Eissfeldt (1).	Oder:			Aschoff (2).	Gorgeu (2).
$3K_2O$	282.8	47.79	46.34	47.82	K_2O	94.3	47.79		47.9
Mn_3O_4	229	38.69	38.12	39.09	MnO	71	35.99		35.7
5O	80	13.52	14.50		2O	32	16.12	16.41	15.8
$3(K_2MnO_4)$	591.8	100.00	98.96		K_2MnO_4	197.3	100.00		99.4

C. $K_2MnO_4,KMnO_4$. — Man versetzt die kochende Lsg. von 100 T. KOH in 75 T. W. mit 10 T. $KMnO_4$, kocht bis sich kein O mehr entwickelt, verdünnt mit 150 bis 200 T. W. und löst in der grünen Flüssigkeit 1 bis 2 T. $KMnO_4$. Beim Abkühlen und Stehen über konz. H_2SO_4 oder besser im Vakuum scheiden sich sechsseitige, monokline Tafeln aus von demselben Glanz wie frischbereitetes K_2MnO_4 oder $KMnO_4$. Auf unglasiertem Porzellan, dann schnell in feiner Leinwand, zuletzt bei 100° zu trocknen. Monoklin; a : b : c = 1.7176 : 1 : 1.3570; β = 114°39′. Beobachtete Formen: c {001}, p {110}, r′ $\{10\bar{1}\}$, s {201}, s′ $\{20\bar{1}\}$, t {102}, o′ $\{11\bar{1}\}$, x′ $\{11\bar{2}\}$. Prismatisch nach der Vertikalzone. (110) : $(1\bar{1}0)$ = *114°43′; (001) : (110) = *77°0′; (001) : $(\bar{1}01)$ = *46°58′; $(\bar{1}11)$: $(\bar{1}\bar{1}1)$ = 102°56′; (001) : $(\bar{1}11)$ = 64°51′; $(\bar{1}10)$: $(\bar{1}11)$ = 38°9′. Sénarmont (*Ann. Chim. Phys.* [3] **61**, (1860) 357; *Rammelsberg Handb.* **1881**, I. 605). Löst sich unzersetzt in 20 %igem KOH mit violetter Farbe. Die Lsg. erzeugt mit überschüss. Barytwasser einen blauen Nd. von $BaMnO_4$ und eine rote Lsg., welche $KMnO_4$ enthält. Gegen Säuren verhält sich das Salz wie K_2MnO_4. Gorgeu (*Ann. Chim. Phys.* [3] **61**, 355; *J. B.* **1860**, 169).

	Kristalle.		Gorgeu (Mittel).
$3K_2O$	282.8	39.79	39.8
4MnO	284	39.96	39.4
9O	144	20.25	19.8
$2(K_2MnO_4,KMnO_4)$	710.8	100.00	99.0

Mitscherlich (*Ber. Berlin. Akad.* **1836**, 42) erwähnt kurz ein Salz, $3K_2MnO_4,H_2MnO_4$, welches sich von C nur durch Mehrgehalt von 2H unterscheidet, und welches nach ihm mit $3K_2SO_4,H_2SO_4$ (II, 1, 54) isomorph ist. Vielleicht identisch mit Gorgeu's Salz C.

D. *Kaliumpermanganat.* $KMnO_4$. — *Darstellung.* 1. Aus K_2MnO_4. — Zuerst wird eine Schmelze bereitet, die wesentlich K_2MnO_4 enthält, indem man 1. feingepulverten Braunstein, der mit verd. HNO_3 gereinigt ist, mit KOH an der Luft glüht, Chevillot u. Edwards, oder in die dunkelrotglühende Masse O einleitet, welcher fast vollständig absorbiert wird, Béchamp (*Ann. Chim. Phys.* [3] **57**, 293; *J. B.* **1859**, 180); oder 2. feingepulverten, wie oben gereinigten Braunstein oder, nach Gräger, das beim Rösten von $MnCO_3$ erhaltene Mn_3O_4 mit KNO_3, mit KOH und KNO_3, oder mit KOH und $KClO_3$ bei dunkler Rotglut schmilzt. Dabei wird auf 1 T. Braunstein verwendet: 1.8 T. KNO_3, Chevillot u. Edwards; $^7/_8$ $KClO_3$ und $^{10}/_8$ KOH, Gregory (*J. Pharm.* **21**, 312; *Ann.* **15**, 237), $^5/_4$ $KClO_3$ und 1 KOH, Forchhammer (*Lärebog, Kopenhagen* **1842**, 381); $^1/_2$ $KClO_3$ und 1 KOH, Böttger (*J. prakt. Chem.* **90**, 56; *J. B.* **1863**, 228); 0.58 $KClO_3$ und 27.5 KOH von 45° B (etwa = 0.9 T. trocknem KOH entspr.), Sticht (*Pharm. Vierteljahrsschr.* **15**, 259); oder auf 1 T. Mn_3O_4 0.77 $KClO_3$ und 1.42 KOH. Gräger. Wöhler und Böttger schmelzen zuerst das $KClO_3$ mit dem KOH zusammen und tragen den Braunstein unter Umrühren ein; gewöhnlich wird aber das KOH als sehr konz. Lauge verwendet, um damit den Braunstein und das $KClO_3$ zum Teig anzumachen, welcher unter Rühren zur Trockne gebracht und dann auf dunkle Rotglut erhitzt wird. Die Schmelze wird in W. gelöst und hierauf in $KMnO_4$ übergeführt, a) durch Kochen mit viel Wasser: $3K_2MnO_4 + 2H_2O = 2KMnO_4 + 4KOH + MnO_2$, Chevillot u. Edwards. — b) Durch Einleiten von CO_2: $3K_2MnO_4 + 2CO_2 = 2KMnO_4 + 2K_2CO_3 + MnO_2$, Forchhammer. Die trockene Schmelze wird durch CO_2 nur schwierig zerlegt; empfehlenswert ist, sie bei Gegenwart von 20% W. in rotierenden, mit Rührern versehenen Zylindern der CO_2 auszusetzen. Brock u. Hurter (*J. Soc. Chem. Ind.* **13**, (1894) 394). — c) Durch Einleiten von Chlor, wobei alles K_2MnO_4 in $KMnO_4$ verwandelt wird: $K_2MnO_4 + Cl = KCl + KMnO_4$, Städeler (*J. prakt. Chem.* **103**, 107; *J. B.* **1868**, 228), auch durch Zusatz der entsprechenden Menge Brom, Wagner (*C.-B.* **1875**, 714). — d) Durch Zersetzen der Manganatschmelze mit einer konz. Lsg. von $MgSO_4$ nach: $3K_2MnO_4 + 2MgSO_4 = 2KMnO_4 + MnO_2 + 2K_2SO_4 + 2MgO$. Die so erhaltene Flüssigkeit ist nach dem Filtrieren für technische Zwecke verwendbar. Tessié du Motay (*Dingl.* **186**, (1867) 231). e) Durch Behandeln der Manganatlaugen mit Ozon. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. (*D. R.-P.* 118232 (1900)). — In den Fällen a) und b) wird die geklärte Lsg. zum Kristallisieren eingedampft; im Falle c) mit 4 Vol. W. verdünnt und dann auf $^1/_5$ eingedampft. Da Papier die Lsg. teilweise reduziert, wird sie entweder dekantiert, oder durch Asbest, Gregory, Schießbaumwolle, Böttger, Marmorpulver, Gräger, oder Glaspulver, Städeler, filtriert. Nach einmaligem Umkristallisieren ist das Salz gewöhnlich rein. — Ueber Darstellung des Salzes in größerem Maßstabe nach diesen Methoden siehe besonders Sticht (*a. a. O.*); Bendix (*Hofmann, Chem. Industrie, Braunschweig* **1875**, 1, 852); Desclabissac (*Verh. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbefl. in Preussen* **1870**, 142; *J. B.* **1871**, 1023). Die Ausbeute beträgt nach Gregory, Béchamp, Gräger und Böttger 32 bis 40, nach Städeler 90% des angewandten Braunsteins.

2. *Mit Hilfe von $BaMnO_4$.* — Man kocht Baryummanganat mit K_2CO_3 unter Einleiten von CO_2, wobei $KMnO_4$ in Lsg. geht und ein Nd. von MnO_2 und $BaCO_3$ entsteht. Letzteres wird durch Glühen im Wasserdampfstrom in $Ba(OH)_2$ übergeführt, und wiederum in $BaMnO_4$ verwandelt. Huggenberg (*D. R.-P.* 43690, *Ber.* **21**, (1888) 491).

3. *Durch elektrolytische Oxydation.* — a) Man benutzt Mn oder Ferromangan als Anode in einer Alkalihydroxydlsg., während als Kathode zur Beseitigung der H-Entwicklung Kupferoxydplatten dienen. Die Oxydation gelingt bereits bei 1.5 Volt Klemmenspannung, sie ist bei mehr als zwei Volt sehr lebhaft; das Fe sammelt sich vollständig als $Fe(OH)_3$ am Boden der Zelle. Lorenz (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 393). — b) Man elektrolysiert in alkalischer Lsg. mit acht Volt Badspannung, indem man Ferromangan als Anode und Graphitplatten als Kathode benutzt. Warren (*Chem. News* **77**, 165; *J. B.* **1898**, 723). — c) Zur elektrolytischen Oxydation einer Manganatlsg. ohne Diaphragma kann man die Kathode über der Anode anbringen und die letztere mit einer spez. schwereren Flüssigkeit umgeben; der ent-

stehende H kann auf diese Weise nicht reduzierend wirken. DEISSLER (*D. R.-P.* 105008). — Elektrolysiert man mit Diaphragma, so scheidet sich (in der alkalischen Lsg.) an der Anode bald Permanganat, an der Kathode bald Metallhydroxyd aus, die von Zeit zu Zeit fortgeschafft werden müssen, was Störungen des Betriebes verursacht. Ein Verfahren zur Vereinfachung ist vom Salzbergwerk Neu-Staßfurt, *D. R.-P.* 101710 (1898), angegeben, zum Teil in praktischerer Anwendung der Apparatur bestehend. Bei diesem Verfahren wird in stark alkalischer Lsg. gearbeitet und unter Einführung von festem Manganat. Vgl. auch SCHERING (*D R.-P.* 28782, (1884)); GRINER (*D. R.-P.* 125060 (1900)). — Elektrolyse einer Lsg., welche MnO_2 in alkalischer Suspension enthält, liefert kein $KMnO_4$. ELBS (*Z. Elektrochem.* **7**, (1900) 260); vgl. auch LORENZ, SKIRROW (*Z. anorg. Chem.* **33**, (1902) 25); CHRISTENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **34**, (1886) 41).

Dunkelpurpurfarbene Prismen, von anfangs süßem, dann bitterem und herbem Geschmack, Curcuma nicht rötend, luftbeständig. CHEVILLOT u. EDWARDS. Rhombisch. a : b : c = 0.7972 : 1 : 0.6491. Beobachtete Formen: r {101} vorherrschend; m {110}, q {021}, o {221}, a {100}, b {010}, c {001}. Prismatisch nach r. $(110):(1\bar{1}0) = {}^*77^\circ 8'$; $(101):(\bar{1}01) = 78^\circ 18'$; $(021):(0\bar{2}1) = 104^\circ 47'$; $(221):(2\bar{2}1) = 68^\circ 23'$; $(221):\bar{2}21 = 89^\circ 36'$. W. MUTHMANN (*Z. Kryst.* 22, 529). P. GROTH (*Pogg.* **133**, (1868) 193). Gibt keine Mischkristalle mit $AgMnO_4$ oder $NaMnO_4$, ist isomorph mit $KClO_4$, BRADBURY (*Chem. News* **59**, 115, 123, 136, 149; *J. B.* **1889**, 496); mit KJO_4, RETGERS (*Z. physik. Chem.* **8**, 6; *J. B.* **1891**, 11). — Spez. Wärme des festen Salzes 0.179. KOPP (*Ann. Suppl.* **3**, (1864—65) 290). Bildungswärme $K_2Mn_2O_8$ aus (K_2,Mn_2,O_8) = 389.65 Kal. THOMSEN (*Thermochem. Unters.* III, 271). — Spez. Gew. 2.710, H. KOPP. Ueber das von den Kristallen reflektierte Licht s. STOKES (*Phil. Mag.* [4] **6**, 393; *J. B.* **1853**, 159); WIEDEMANN (*Pogg.* **151**, 625; *J. B.* **1874**, 151); CONROY (*Phil. Mag.* [5] **6**, 454; *J. B.* **1878**, 181).

Die Kristalle verlieren bei 100° ein wenig Dekrepitationswasser, ASCHOFF, bei stärkerem Erhitzen (bei 240°, P. THENARD) 10.8 % O und zerfallen dabei zu einem schwarzen Gemenge von K_2MnO_4 und MnO_2. CHEVILLOT u. EDWARDS, nach THENARD: $2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + 2O$ (ber. 10.12 % Sauerstoff). Der Rückstand entwickelt in der Kälte mit W. befeuchtet Sauerstoff. P. THENARD. Nach mäßigem Glühen enthält der Rückstand K_2MnO_4, nach stärkerem nur Spuren davon und hat dann im Ganzen 15.3 % O abgegeben: $2KMnO_4 = K_2O,2MnO_2 + 3O$ (ber. 15.18 % O). RAMMELSBERG (*Ber.* **8**, 232; *J. B.* **1875**, 212). Ueber den hierbei bleibenden Rückstand s. III, 2, 339). Bei der Temp. der Bunsenflamme verläuft die Zersetzung wahrscheinlich nach: $10KMnO_4 = 3K_2MnO_4 + 7MnO_2 + 6O_2 + 2K_2O$. RUDORF (*Z. anorg. Chem.* **27**, (1901) 58). Vgl. auch Kaliummanganit, S. 339.

Die Kristalle absorbieren Wasserstoff beim Erhitzen in demselben anfangs schnell unter Erglühen, dann langsam unter B. eines grünen Gemenges von KOH und MnO: $KMnO_4 + 5H = KOH + MnO + 2H_2O$. 1 g der Kristalle absorbiert hierbei 355.5 ccm H (ber. 353.7). — Sie verpuffen beim Reiben, heftiger beim Erhitzen mit P; schwächer und beim Reiben nur teilweise mit S. Ihre Mischung mit Kohle entzündet sich nicht beim Reiben, wohl aber beim Erhitzen, wobei sie wie Zunder verbrennt. CHEVILLOT u. EDWARDS. Trockne Gallus- und Gerbsäure entzünden sich beim Reiben mit dem trocknen Salz. BÖTTGER. Mit As erfolgt beim Erhitzen Verpuffung und mit Sb Entflammung. Auch wird mit dem Salz gemengtes Hexenmehl durch konz. H_2SO_4 entflammt. Siehe ferner Mn_2O_7 (III, 2, 263). — Die Kristalle lösen sich in konz. H_2SO_4 ohne Aufbrausen mit olivengrüner Farbe; diese Lsg. zersetzt sich nur langsam; wenig W. färbt sie zeisiggrün, mehr pomeranzengelb, noch mehr scharlachrot. Vgl. Mn_2O_7 und Mangandioxydsulfat (III, 2, 263 f., 286 f.). Auch H_3PO_4, D. 1.80, löst die Kristalle langsam mit grüner Farbe. CHEVILLOT u. EDWARDS. In verflüssigtem HCl zerfließen sie und schwellen auf, lösen sich nicht und färben dann auch W. nicht. GORE (*Phil. Trans.* [4] **29**, 546). Trockner HCl greift heftig an unter Wärmeentwicklung und B. von Cl, H_2O, KCl und $MnCl_2$ und wahrscheinlich von $MnCl_3$. THOMAS (*J. Chem. Soc.* **33**, 367; *J. B.* **1878**,

215). Wss. Lsgg. von Mineralsäuren, sowie H_2SO_4, welche bis zu D. 1.60 verdünnt ist, bilden eine rote Lsg., aus welcher sich verschieden schnell (in einigen Stunden bei konz., in Monaten bei verd. HNO_3) O entwickelt, während braune Flocken niederfallen und die Flüssigkeit sich entfärbt. Chevillot u. Edwards.

Die Kristalle lösen sich in 16 T. W. von 15°. Mitscherlich.

Löslichkeit nach Voermann (*Chem. Weekblad* **2**, (1905) 766):

Temp.	−0.18	−0.27	−0.48	−0.58	+10	+15	+25	+40	+50°.
% $KMnO_4$	0.58	0.99	1.98	2.91	4.01	4.95	7.00	10.40	14.35
g $KMnO_4$ in 100 g W.	0.58	1.01	2.02	3.00	4.22	5.20	7.53	11.61	16.75

Unterhalb 0.58° war feste Phase Eis, bei 0.58° Eis und $KMnO_4$, bei höherer Temp. $KMnO_4$.

Die Lsg. ist satt purpurfarben. Konzentriertere Lsgg. zeigen ein breites Absorptionsband, welches alles Grün und einen Teil des Blaus wegnimmt, verdünnte fünf deutliche Streifen, identisch mit denen der $HMnO_4$ (III, 2, 265), Stokes, Hoppe-Seyler, und zwar sind der zweite und dritte fast so lange wahrnehmbar, als die Flüssigkeit noch einen rötlichen Schein zeigt. Brücke (*Ber. Wien. Akad.* **74**; *C.-B.* **1877**, 139). Ueber anomale Dispersion der Lsg. s. Kundt (*Pogg.* **142**, 163; *J. B.* **1871**, 156). Ueber Brechungsexponenten derselben s. Kundt (*Pogg.* **145**, 67; *J. B.* **1872**, 135). Die Farbe der Lsg. im Gemisch mit Cu- und Fe-Salzen ist grau. Bayley (*Chem. News* **42**, 242; *C.-B.* **1881**, 33). — Lösungswärme: —20.79 Kal. Thomsen; Reduktionswärme für jedes At. O in salzsaurer Lsg.: 10.06 Kal. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [5] **5**, (1875) 318).

Leitfähigkeit in wss. Lsg.:

v	32	64	128	256	512	1024
μ	113.7	117.1	119.9	121.8	122.6	123.7

Bredig (*Z. physik. Chem.* **13**, (1894) 236; auch **12**, (1894) 233). Messungen auch von Legrand (*Compt. rend.* **126**, (1898) 1025); Franke (*Z. physik. Chem.* **16**, (1895) 475); Bouty (*Ann. Chim. Phys.* [6] **3**, (1884) 446).

Die rote wss. Lsg. läßt sich bei Abwesenheit reduzierender Stoffe unverändert aufbewahren; im anderen Falle gibt sie an die oxydierbaren Stoffe soviel O ab, daß das Mangan als Manganihydroxyd [oder wohl meistens als Kalium- oder Manganomanganit] abgeschieden wird, vorausgesetzt, daß die Lsg., wie bei den hier zu besprechenden Oxydationen, neutral oder alkalisch ist. Sie wird bei halbstündigem Erhitzen auf 100° nicht merkbar zersetzt. Luboldt (*J. prakt. Chem.* **77**, 315; *J. B.* **1859**, 181). Die Haltbarkeit der Lsg. wird von Licht nicht beeinflußt, der Titer nimmt, nach 14 Tagen ein wenig ab, Oddy u. Cohen (*J. Soc. Chem. Ind.* **9**, 17; *J. B.* **1890**, 578). Diese Abnahme ist selbst nach Monaten sehr gering. Bell (*J. Soc. Chem. Ind.* **9**, 18; *J. B.* **1890**, 579). Die Haltbarkeit wird durch Ueberschichten mit käuflichem Vaselinöl erhöht; der Titer bleibt so zwei Monate lang praktisch konstant. Meinecke u. Schröder (*Z. öffentl. Chem.* **3**, 5; *C.-B.* **1897**, I, 559).

Lösl. in Aceton, Eidmann (*Dissert. Giessen* 1899), vgl. auch S. 349. Sll. in flüssigem NH_3. Moissan (*Ann. Chim. Phys.* [7] **6**, (1895) 428; Gore (*Proc. Roy. Soc.* **21**, (1873) 140).

Verhalten der wässrigen Lösung des $KMnO_4$. 1. *Gegen Säuren und Basen.* — Wird sie mit etwas HNO_3 oder H_2SO_4 gemischt, so entwickelt sie langsam bei 30°, rasch beim Kochen O, während (kaliumhaltiges, Wright u. Mencke) Mangandioxydhydrat niederfällt. Mitscherlich. Vgl. III, 2, 254. — Ueber Selbstzersetzung in Lsg. vgl. auch oben. — Die gesättigte Lsg. färbt sich bei anhaltendem Kochen mit konz. KOH schwarz, dann intensiv grün, entwickelt O und enthält jetzt K_2MnO_4, Mitscherlich, Luboldt. Aschoff; erfolgt diese Reduktion auch beim Kochen mit verd. KOH, so ist ein Gehalt des Alkalis an organischer Substanz, Forchhammer, Aschoff, an K_2S, Forchhammer, oder an Thiosulfat, Bohlig (*Z. anal. Chem.* **9**, 277; *J. B.* **1870**, 995) die Ursache, daher aus geschmolzenem Alkalihydroxyd bereitete verd. Laugen die Lsg. des $KMnO_4$ nicht verändern. Mohr (*Z. anal. Chem.* **9**, 43; *J. B.* **1870**, 994). Vgl. auch P. Thenard (*Compt. rend.* **42**, (1856) 382), Böttger (*J. prakt. Chem.* [2] **2**, 135; *C.-B.* **1870**, 164), Rammelsberg (*Ber.* **8**, (1875) 232). Doch fand Schönbein (*J. prakt. Chem.* **41**, (1847) 231), daß im Ueberschuß zugesetztes KOH die Lsg. der $KMnO_4$ allmählich unter

$KMnO_4$ entstehen, vgl. GRÖGER (*Chem. Ztg.* **18**, 743). — *Alkalidithionate* werden gar nicht, PÉAN DE SAINT-GILLES, *Trithionate* in der Kälte langsam, in der Wärme rascher, aber nie vollständig oxydiert. FORDOS u. GÉLIS. — Ein Gemisch von Na_2S_3 und $Na_2S_2O_3$, dargestellt durch Kochen von 30% NaOH mit 32% S, bewirkt, beim Zutropfen zu durch W. angefeuchtetem $KMnO_4$ solange noch Rk. erfolgt, und darauffolgendes viertelstündiges Kochen der erhaltenen Mischung einen zimtbraunen Nd. von Mn_3O_4,xH_2O; setzt man dagegen die erwähnte Mischung zu einer kalten konz. Lsg. von $KMnO_4$, bis dieselbe noch schwach rot gefärbt ist, so erhält man einen aus MnO_2,xH_2O bestehenden Nd. SCHJERNING (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 528). — *Caro'sche Säure* wird quantitativ zu H_2SO_4 reduziert. BACH (*Ber.* **33**, (1900) 3111). — *Tellurige Säure* wird in Tellursäure übergeführt; das dabei gebildete MnO_2 bleibt in Lsg. BRAUNER (*Monatsh.* **11**, (1890) 326); NORRIS u. FAY (*Am. Chem. J.* **20**, (1898) 278).

6. *Verhalten gegen Phosphor, Arsen, Antimon und ihre Verbindungen.* — *Phosphor* erzeugt bei gewöhnlicher Temp. Kaliumphosphat, beim Kochen zugleich Phosphit. SLATER (*Chem. Gaz.* **1853**, 329; *J. prakt Chem.* **60**, (1853) 247). — *Unterphosphorige Säure* in alkal. Lsg. wird nicht vollständig zu H_3PO_4, sondern nur zu P_2O_7 oxydiert. PÉAN DE SAINT-GILLES (*Ann. Chim. Phys.* [3] **55**, 374; *J. B.* **1858**, 581). Nach SALZER (*Ann.* **187**, (1877) 322) gehen jedoch Hypophospate in Phosphate über. — *Phosphorwasserstoff* erzeugt Kaliumphosphit und -phosphat. JONES (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 95; *J. B.* **1878**, 276). — Phosphide werden zu Phosphaten oxydiert. — *Arsen* wird augenblicklich oxydiert, SLATER, *arsenige Säure* wird allmählich, CHEVILLOT u. EDWARDS, vollständig in As_2O_5 verwandelt, PÉAN DE SAINT-GILLES. Vgl. auch BONNET (*Pogg* **27**, 303). GRÖGER (*Chem. Ztg.* **18**, (1894) 743). *Arsenwasserstoff* reagiert nach: $2KMnO_4 + AsH_3 = Mn_2O_3 + K_2HAsO_4 + H_2O$. JONES. — Gepulvertes *Antimon* wird sowohl bei gewöhnlicher Temp. als beim Kochen zu Kaliumantimonat, SLATER, ebenso verhalten sich *Kaliumantimonit*, REYNOSO (*Ann. Chim. Phys.* [3] **33**, 324; *J. B.* **1851**, 352), KESSLER (*Pogg.* **95**, (1855) 204; *Pogg.* **118**, (1863) 17); A. GUYARD (*Bull. soc. chim.* **6**, (1864) 92) und *Antimonwasserstoff*, JONES.

7. *Verhalten zu Halogenen und Halogenverbindungen.* — *Kaliumjodid* wird in neutraler Lsg. in Jodat übergeführt, HEMPEL (*Ann.* **107**, 100; *J. B.* **1858**, 100); Jod in Jodsäure, Metalljodide werden in Jodate verwandelt, beide am besten bei Ggw. von Alkalikarbonat oder -bikarbonat, PÉAN DE SAINT-GILLES, nach: $KJ + 2KMnO_4 + H_2O = KJO_3 + 2KOH + 2MnO_2$, WELTZIEN (*Ann.* **120**, 349; *J. B.* **1861**, 262). Vgl. SONSTADT (*Chem. News* **26**, 173; *C.-B.* **1872**, 727). BRÜCKE (*C.-B.* **1877**, 139). MOHR (*Titrirmeth.* 4. Aufl. 246). LONGI u. BONAVIA (*Gazz. chim. ital.* **28**, I, (1898) 325); GRÖGER (*Chem. Ztg.* **18**, (1894) 639). — *Kaliumbromid* und *-chlorid* werden von der neutralen Lsg. auch bei Siedehitze nicht angegriffen. HEMPEL. Vgl. LINDNER (*Zeitschr. Chem.* **1869**, 442; *J. B.* **1869**, 217). Verd. HCl gibt völlig oxydfreies Chlor. GRAEBE (*Ber.* **35**, (1902) 43). ClO_2 gibt $KClO_3$ und MnO_2. FÜRST (*Ann.* **206**, (1881) 75).

8. *Verhalten zu Bor, Silicium, Titan usw.* — *Bor* reduziert die Lsg. schon in der Kälte, MOISSAN (*Compt rend.* **114**, (1892) 614). — *Silicium*, dargestellt durch Zers. von Si_2H_6 durch den elektrischen Funken, reduziert in der Kälte langsam, in der Hitze sehr rasch; *Siliciumwasserstoff* verhält sich ebenso. MOISSAN u. SMILES (*Bull. soc. chim.* [3] **27**, (1902) 1197, 1198). — *Titan*overbindungen werden in Titaniverbindungen übergeführt. PISANI (*Compt. rend.* **59**, (1865) 289).

9. *Verhalten gegen Schwermetalle.* — Reines Zn wird von $KMnO_4$ auch nicht bei Ggw. von H_2SO_4, wohl aber bei Ggw. von Ferrosalzen und von HNO_3 angegriffen, DE KONINCK (*Bull. Ass. belge d. Chem.* **11** (1897—1898) 369, 374). Vgl. auch GILES (*Chem. News.* **15**, 204; *J. B.* **1867**, 250). — *Thallium* oxydiert sich schon in der Kälte, *Magnesium* und *Aluminium* auch in der Hitze nur sehr langsam. CROOKES (*Chem. News* **15**, 204; *J. B.* **1867**, 250). — *Quecksilber* oxydiert sich, CHEVILLOT u. EDWARDS, schon in der Kälte, unter Bildung von Hg_2O, rascher beim Sieden, wo zugleich [nur?] HgO entsteht. GILES. Nach GAWALOWSKI (*Z. Oesterr. Apoth. V.* **43**, 377; *C.-B.* **1905**, I, 1551) gibt metallisches Hg mit der Lsg. allmählich eine tiefblauviolette Verb., bei gleichzeitiger Ggw. von KOH bildet sich jedoch nur Manganat, bei Zusatz von nur wenig KOH ein K-Hg-Manganat und ein schwärzlicher Bodensatz, wahrscheinlich Hydrargyromanganat, das sich an der Luft in einen braunen Schlamm von Hg-Tröpfchen verwandelt. — *Silber* wird angegriffen, FRIEDHEIM (*Ber.* **20**, (1887) 2544; ebendort **21**, (1888) 307), *Kupfer* dagegen nicht. GILES.

10. *Verhalten gegen Metalloxyde und Salze.* — Stannite werden zu Stannaten, Plumbite zu Plumbaten oxydiert, REYNOSO, Bleisalze werden bei Ggw. von ZnO, HgO usw. zu PbO_2 oxydiert, HASWELL (*Dingl.* **241**, (1881) 363), Kobaltosalze unter gleichen Versuchsbedingungen zu Co_2O_3. CL. WINKLER (*Z. anal. Chem.* **3**, (1869) 265, 420; ebendort **7**, (1868) 48); v. REISS u. WIGGERT (*Z. angew. Ch.* **1890**, 695). (Vgl. bes. auch S. 267 und bei den einzelnen *Metallen*). — Gefälltes und gewaschenes *Chromihydroxyd* wird schon in der Kälte, schnell in der Wärme zu K_2CrO_4, CLOËZ u. GUIGNET (*Compt. rend.* **47**, (1858) 710). Selbst scharf geglühtes *Chromoxyd* wird beim Kochen oxydiert, BOHLIG, ebenso *Chromoxydkali*, REYNOSO, DONATH (*Ber.* **14**, (1881) 982), Mercuro- werden in Mercurisalze verwandelt, HEMPEL (*Ann.* **107**, (1858) 98).

Die Rk. in saurer Lsg. beginnt meist nicht sofort, einmal eingeleitet setzt sie sich aber sehr schnell fort. BRODIE (*J. B.* **1863**, 182); SCHÖNE (*J. B.* **1879**, 1030). Sie erfordert zu ihrem Beginn eine Spur Manganosalz, welches das Permanganat zu Manganisalz reduziert. Letzteres reagiert mit H_2O_2 unter erneuter Erzeugung von Manganosalz, worauf sich das Spiel wiederholt. Permangansäure und H_2SO_4 geben langsam von selbst Manganisalz, welches die Rk. einleiten kann. MAQUENNE (*J. B.* **1882**, 303); ENGEL (*Bull. soc. chim.* [3] **6**, 17; *J. B.* **1891**, 391).

4. *Verhalten gegen Stickstoffverbindungen.* — *Hydrazinhydrat* reduziert zu MnO-Salz, im Ueberschuß fällt braunes Manganooxyd, doch verläuft die Rk. nicht glatt. CURTIUS u. SCHRADER (*J. prakt. Chem.* [2] **50**, (1904) 321). — Aus *Hydroxylaminsalzen* entwickelt $KMnO_4$ in der Kälte ein Gemenge von NO und N; in der Wärme bildet sich viel HNO_3. v. MEYERINGH (*Ber.* **10**, (1877) 1940). — *Ammoniak* entwickelt aus der neutralen Lsg. N, CHEVILLOT u. EDWARDS; es wird erst nach einiger Zeit, H. ROSE, viel schneller bei Ggw. von Ameisensäure angegriffen, PÉAN DE SAINT-GILLES; es wird in der Kälte in KNO_2, in der Hitze und bei überschüssigem $KMnO_4$ in KNO_3 verwandelt, CLOËZ u. GUIGNET (*Compt. rend.* **47**, 710; *J. B.* **1858**, 171). Siehe auch WÖHLER (*Ann.* **136**, 256; *J. B.* **1865**, 150); WANKLYN u. GAMGEE (*J. Chem. Soc.* [2] **6**, 25; *J. B.* **1868**, 295); es bildet $(NH_4)NO_2$, TAMM (*Chem. News* **25**, 47; *J. B.* **1872**, 245). Es reagiert nach: $8KMnO_4 + 8NH_3 = 4Mn_2O_3 + KNO_2 + KNO_3 + 6KOH + 9H_2O + 6N$. JONES. In verd. Lsg. wird es auch auf dem Wasserbade nur äußerst langsam oxydiert. HOOGEWERFF u. VAN DORP (*Ann.* **204**, (1880) 93). Ammoniumsalze, H. ROSE, und alkalische Nitrite, PÉAN DE SAINT-GILLES, werden nicht oxydiert. — *Stickoxyd* wird zu KNO_3 oxydiert. CHEVILLOT u. EDWARDS. Die stark alkalische Lsg. absorbiert und oxydiert schon in der Kälte lebhaft NO, selbst bei 100° weder *Stickstoff* noch *Stickoxydul*. WANKLYN u. COOPER (*Phil. Mag.* [5] **6**, (1878) 288). NO und NO_2 werden in saurer Lsg. zu HNO_3, Nitrite zu Nitraten. PÉAN DE SAINT-GILLES (*Compt. rend.* **46**, (1858) 624); LUNGE (*Ber.* **10**, (1877), 1075); FELDHAUS (*Z. anal. Chem.* **1**, (1861) 426).

5. *Verhalten gegen Schwefel und Schwefelverbindungen, Tellurige Säure.* — *Schwefel* bildet beim Kochen, vergleichsweise langsam, K_2SO_4. SLATER. *Schwefelblumen* werden nur äußerst langsam oxydiert, immer wird etwas nicht oxydierter S mit dem Wasserdampf fortgerissen. FORDOS u. GÉLIS (*J. Pharm.* [3] **36**, 113; *J. B.* **1859**, 660). Schwefel reagiert schon bei gewöhnlicher Temp. nach: $2KMnO_4 + S + 2H_2O = 2MnO_2,H_2O + K_2SO_4$. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] **7**, 511; *J. B.* **1892**, 546). — *Schwefelwasserstoff* im Ueberschuß entfärbt unter Fällung von rotem MnS [und Schwefel H. ROSE] und B. von K_2SO_4, CHEVILLOT u. EDWARDS. Setzt man umgekehrt $KMnO_4$ zu Schwefelwasserstoffwasser, so entsteht ein brauner Nd., der rasch weiß wird, mehr $KMnO_4$ bildet schließlich eine klare Lsg. und einen schwarzen Nd. SCHLAGDENHAUFFEN (*J. Pharm.* [4] **20**, 266). — *Alkalisulfide* werden zu Sulfaten oxydiert, CLOËZ u. GUIGNET (*Compt. rend.* **46**, (1858) 1110), PÉAN DE SAINT-GILLES, und zwar am sichersten vollständig, wenn die verd. Lsg. zu der erwärmten des $KMnO_4$ gefügt wird. SCHLAGDENHAUFFEN. Vgl. auch PETER (*Bull. soc. chim.* [2] **44**, (1855) 16). Sie werden, ebenso wie *Polysulfide*, in der Hitze vollständig in Sulfate und H_2SO_4 übergeführt, in der Kälte entsteht auch $H_2S_2O_6$ und Schwefel. HÖNIG u. ZATZEK. — Auch die meisten anderen *Metallsulfide* werden oxydiert, PÉAN DE SAINT-GILLES; diejenigen des As, Sb, Pb, Hg, sowie SnS_2, jedoch nicht vollständig, diejenigen des Cu, Bi, Ni, Ca, Fe, Zn und Mn dagegen vollständig. SCHLAGDENHAUFFEN. — *Natriumthiosulfat* geht schon in der Kälte in Na_2SO_4 über, CLOËZ u GUIGNET. Bei Ggw. von Alkalikarbonat werden *Thiosulfate* und *Sulfite* fast, aber nicht ganz vollständig zu H_2SO_4 oxydiert. PÉAN DE SAINT-GILLES. — Alkalithiosulfate reduzieren in der Kälte nur in alkal. Lsg. quantitativ und unabhängig von der Konzentration der angewandten $KMnO_4$-Lsg. derart, daß auf 1 T. $Na_2S_2O_3,5H_2O$ 1.6366 T. $KMnO_4$ verbraucht werden; der dabei entstehende Nd. entspricht etwa der Zus. $KH_3Mn_3O_8$. HÖNIG u. ZATZEK (*Monatsh.* **4**, (1883) 738). In der Hitze findet auch in neutraler Lsg., wenn diese konzentriert ist, vollständige Reduktion statt, derart, daß 1 T. $Na_2S_2O_3,5H_2O$ 1.6621 T. $KMnO_4$ verbraucht. Der hier entstehende Nd. entspricht der Zus. $KH_3Mn_4O_{10}$. GLÄSER (*Monatsh.* **6**, (1885) 329; **7**, (1886) 651). HÖNIG u. ZATZEK (*Monatsh.* **6**, (1885) 492; **7**, (1886) 48) bestreiten die Resultate GLÄSER's. In geringer Menge entsteht auch Tetrathionat. ALANDER (*Z. anal. Chem.* **40**, (1901) 574). — Die *Alkalisulfite* werden sowohl in neutraler, als auch in alkal. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. vollständig oxydiert. Die Menge des hierbei in Reaktion tretenden $KMnO_4$ ist um so geringer, je verdünnter die angewandte $KMnO_4$-Lsg. ist; die entstehenden Ndd. wechseln in ihrer Zus. gleichfalls mit der Konzentration der $KMnO_4$-Lsg. HÖNIG u. ZATZEK (*Monatsh.* **4**, (1883) 738). Spuren von Alkalisulfiten färben sogleich grün, neutrales Alkalisulfit färbt alkal. $KMnO_4$ nicht grün (vgl. oben). BÖTTGER (*C.-B.* **1870**, 164). Auch mäßig verd. Alkalisulfite färben grün, sehr verdünnte Lsgg. ($^1/_{100000}$ Na_2SO_3, $^1/_{200000}$ $Na_2S_2O_3$) färben die rote Flüssigkeit indigoblau, nach 24 Stunden wird sie wieder rot. MIJERS (*Maansbl.* **1871**, Nr. 5, 80; *C.-B.* **1871**, 425). Leitet man SO_2 in $KMnO_4$, so entstehen H_2SO_4 und $H_2S_2O_6$. FORDOS u. GÉLIS, und zwar nehmen 6 Mol. SO_2 dabei 5 At. O auf. BUIGNET (*J. Pharm.* [3] **36**, 122; *J. B.* **1859**, 660). Ueber die Oxydationsstufe der Ndd., welche bei Oxydation von Na_2SO_3 und $Na_2S_2O_3$ mit

u. Gamgee. Die alkal. Lsg. oxydiert *Harnsäure* zu CO_2 und Allantoin. Claus u. Emde (*Ber.* **7**, (1874) 227). — Ueber Oxydation schwefelhaltiger organischer Substanzen durch Kaliumpermanganat siehe Cloëz u. Guignet (*Compt. rend.* **46**, 1110; *J. B.* **1858**, 590), Guareschi (*Ber.* **11**, (1878) 1383), A. W. Hofmann (*Ber.* **9**, (1876) 1303). — Ueber die Zersetzung durch tierische Gewebe, Vitali (*Boll. chim. farm.* **43**, 493; *C.-B.* **1904**, II, 794).

b) *In saurer Lösung.* — $KMnO_4$ oxydiert HCN in saurer Lsg. nicht, Péan de St. Gilles, dagegen HCNS zu HCN und H_2SO_4, Hadow (*Chem. Soc. Qu. J.* **11**, 174; *J. B.* **1858**, 236), Erlenmeyer (*Verh. naturh. med. Ver. Heidelberg* **1**, 169; *J. B.* **1859**, 720), Péan de St. Gilles; $K_4Fe(CN)_6$ zu $K_3Fe(CN)_6$ unter Abscheidung von braunem Manganihydroxyd, Schönbein (*J. prakt. Chem.* **41**, 225); Aethylen sogleich zu CO_2 und W., Fromherz; Acetylen zu Ameisensäure und CO_2; die Paraffine nur sehr schwierig; Benzol zu Oxalsäure und vielleicht Propionsäure; Toluol langsam zu Benzoësäure u. a. Prodd. (darunter keine Phtalsäure); Xylol langsam zu Toluylsäure und Terephtalsäure, Styrol zu Benzoësäure und CO_2, Berthelot (*Bull. soc. chim.* [2] **7**, 124; *J. B.* **1867**, 336); Terpentinöl schnell, Fromherz, in einem Jahre vollständig zu CO_2 und W., Berthelot; nicht Ameisensäure, Péan de St. Gilles; Essigsäure nicht, Unverdorben, sehr langsam, Gmelin, gar nicht, H. Rose. Verdünnte $HMnO_4$ oxydiert Essig- und Propionsäure selbst beim Sieden nicht, Ameisensäure bei Gegenwart von H_2SO_4 in der Kälte nur langsam, konzentrierte $HMnO_4$ oxydiert diese Säuren leicht, Chapman u. Thorp (*J. Chem. Soc.* [2] **4**, 477; *J. B.* **1866**, 280). — Angesäuertes $KMnO_4$ oxydiert Weinsäure, Fromherz, zu Ameisensäure, CO_2 und Wasser: $C_4H_6O_6 + 3O = 2CH_2O_2 + 2CO_2 + H_2O$, Aepfelsäure ebenfalls zu denselben Produkten, Citronensäure gegen 80° zu Aceton, CO_2 und W., Péan de St. Gilles; A. und Ae., wie es scheint unter Entwicklung von CO, Fromherz (durch $HMnO_4$ geröteter A. entfärbt sich sehr langsam, beim Schütteln mit Platinmoor sehr rasch, Schönbein), Essigsäureäthylester zu Essigsäure, Chapman u. Thorp; Zucker (vgl. auch Jones (*Chem. News* **37**, 37; *J. B.* **1878**, 1077)], Gummi, Holzfaser, Papier, CO_2 erzeugend; Kampfer, Terpentin, Kolophonium, Baumöl ohne Gasentwicklung; auch Stearinsäure, Oelsäure, Morphin, Gallenfarbstoff, Blutfarbstoff, Leim, Eiweiß, Fibrin fällen aus $HMnO_4$ braune Hydroxyde. Fromherz. Gerbsäure, Gallussäure, Pyrogallussäure werden leicht oxydiert, die zwei letzteren vollständig zu CO_2 und Wasser. Auf verdünnte, $^1/_2$ bis 1 % enthaltende Lsgg. von Citronen-, Wein-, Aepfel- (vgl. oben), Essigsäure, Zucker, Gummi, Dextrin, Fette, Kaffein, Chinin, Harnstoff wirkt angesäuertes $KMnO_4$ nicht, auf konz. nur langsam ein. Monier (*Compt. rend.* **46**, 577; *J. B.* **1858**, 629). Bei Gegenwart von überschüssiger Säure oxydiert $KMnO_4$ Chinin. Kerner (*Zeitschr. Chem.* **1869**, 593; *J. B.* **1869**, 718), Skraup (*Ber.* **12**, (1879) 1104); Cinchonin, Caventou u. Willm (*Compt. rend.* **69**, 284; *J. B.* **1869**, 719), Skraup (*Anz. Wien. Akad.* **1877**, 175; *J. B.* **1877**, 888; *Ber.* **11**, 311, 1516), Hesse (*Ann.* **166**, 217); Cinchonidin, Skraup (*Ber.* **11**, 1519).

	Bei 100°.		Mitscherlich.
K_2O	94.3	29.81	30.39
Mn_2O_7	222	70.19	69.58
$2KMnO_4$	316.3	100.00	99.97

Oder:

			Machuca (Mittel).	Aschoff (Mittel).	Gorgeu (Mittel).
K_2O	94.3	29.81	29.14	29.72	29.7
2 MnO	142	44.89	44.63	45.11	44.6
5 O	80	25.30	25.26	25.21	25.1
$KMnO_4$	316.3	100.00	99.03	100.04	99.4

Machuca (*Compt. rend.* **51**, (1860) 140). Gorgeu (*Ann. Chim. Phys.* [3] **61**, 360). Die Ansicht von Phipson (*Compt. rend.* **50**, 694; *J. B.* **1860**, 116) und Terreil (*Bull. soc. chim.* [2] **21**, 289; *J. B.* **1870**, 269), das Salz sei $K_2Mn_2O_7$ oder $KHMnO_4$, wurde durch Machuca, Aschoff u. Maumené (*Compt. rend.* **79**, (1874) 177; *Ber.* **7**, 1449) widerlegt. Siehe auch Personne (*Compt. rend.* **51**, (1860) 214); Personne u. L'Hermite (*J. Pharm.* [3] **19**, 115, 161); Erlenmeyer u. Lewinstein (*Zeitschr. Chem.* **1860**, 392). Die Formel $KHMnO_4$ ist auch deshalb nicht zutreffend, weil das Salz beim Erhitzen kein W. verliert. Raoult (*Bull. soc. chim.* [2] **46**, (1886) 805).

II. Kalium, Magan und Schwefel. A. *Kaliummanganosulfid.* $K_2S, 3MnS$. — Man schmilzt 1 T. wasserfreies $MnSO_4$ mit $^1/_5$ Kienruß und 3 T. K_2CO_3 und S zuerst gelinde, dann bei heller Rotglut, entzieht der Schmelze nach dem Erkalten das überschüssige K_2S durch A., dann bei möglichstem Luftabschluß das K_2SO_4 durch ausgekochtes W., preßt die zurückbleibenden Blättchen zwischen Fließpapier ab und trocknet im Vakuum. Mangandioxyd statt des $MnSO_4$ liefert eine weniger schöne Verbindung. Völker (*Ann.* **59**, (1846) 35). — Entstand einmal bei anhaltend scharfem Glühen von Mn_3O_4 mit KCNS. Milbauer (*Z. anorg. Chem.* **42**, (1904) 439). — Schön fleischfarbene Kristalle. Milbauer. — Große, dunkelrote, dünne, mit granatroter Farbe durchscheinende Blätter, wie Glimmer spaltbar. Im frischen Zustande lebhaft glänzend; laufen im feuchten Zustande an der Luft leicht an und werden schwarz und un-

durchsichtig. Trocken halten sie sich in trockner Luft lange unzersetzt. — Beim Erhitzen auf Platin überzieht sich die Verb. mit grünem, pulvrigem Oxysulfid, welches das Innere gegen Oxydation schützt. Verpufft heftig mit KNO_3. — Fast unl. in W., A. und Ae. Lufthaltiges W. zersetzt allmählich und löst K_2SO_4, K_2S und MnS_2O_3, während S und Manganioxyd-[hydrat] zurückbleiben. SS., selbst verd. Essigsäure, lösen vollständig unter heftiger Entwicklung von H_2S. Völker. Durch Erhitzen von 1 T. $MnSO_4$, 6 T. K_2CO_3 und 6 T. S erhielt Schneider wesentlich kristallinisches MnS (vgl. III, 2, 273), dem nur einzelne dünne, rötliche, durch Schlämmen leicht zu entfernende Blättchen beigemengt waren, mutmaßlich von $K_2S,2MnS$.

		Blätter.	Völker.
2 K	78.3	21.09	20.48
3 Mn	165	44.44	44.74
4 S	128	34.47	33.09
$K_2S,3MnS$	371.3	100.00	98.31

B. *Kaliummanganosulfit.* a) $K_2SO_3,MnSO_3$. — Man sättigt eine 15 bis 20 %ige Lsg. von K_2SO_3 mit SO_2, löst 3 bis 4 % $MnSO_3$ darin auf und läßt über einem Absorptionsmittel für SO_2 verdunsten. Hexagonale Platten. Beim Eindampfen der Mutterlauge auf dem Wasserbade bilden sich regelmäßige, sechsästige Sterne oder die Verbindung b). Weiß, schwach rosa; die Oxydationsfähigkeit wächst mit der Feuchtigkeit der Luft. Gegen W. sehr beständig, auch beim Kochen wird kaum K_2SO_3 herausgelöst. Gibt bei trockenem Erhitzen dieselben Reaktionen wie ein Gemisch von K_2SO_3 und $MnSO_3$. Gorgeu (*Compt. rend.* **96**, (1883) 376).

b) $K_2SO_3,2MnSO_3$. — Kristallisiert zuweilen beim Einengen der Mutterlauge von a) auf dem Wasserbade in langen, feinen, vierseitigen Nadeln, infolge ihrer Dünne kristallographisch nicht bestimmbar. Gorgeu.

C. *Kaliummangansulfate.* 1. *Kaliummanganosulfate.* a) $K_2SO_4,3MnO,2SO_3,3H_2O$. — Darstellung und Eigenschaften analog dem entsprechenden NH_4-Salz (S. 290), nur wird die Darst. bei 100° vorgenommen. Isomorph mit den NH_4-Salz; verliert das Kristallwasser bei 220°, gibt beim Rösten 1 Mol. K_2SO_4, 2 Mol. $MnSO_4$ und Mn_2O_3. Gorgeu.

		Gorgeu.
SO_3	39.90	40.20
MnO	35.40	35.00
K_2O	15.70	15.80
H_2O	9.00	9.00 (Diff.)
$K_2SO_4,3MnO,2SO_3,3H_2O$	100.00	100.00

b) $K_2SO_4,MnSO_4$. — D. im entwässerten nicht geschmolzenen Zustande 2.954, im geschmolzenen 3.031. H. Schröder.

α) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Aus der Lsg. gleicher Mol. der einzelnen Salze kristallisieren bei 40 bis 50° kleine, blaßrote, glänzende, trikline, luftbeständige Kristalle mit gerundeten Flächen. Marignac (*Ann. Min.* [5] **9**, 15; *J. B.* **1856**, 361). Triklin. a : b : c = 0.7161 : 1 : 0.4482; α = 87°50′; β = 85°36′; γ = 101°29′. Beobachtete Formen: c{001}, a{100}, m{110}, m′{$1\bar{1}0$}, n{130}, n′{$1\bar{3}0$}, r{101}, r′{$\bar{1}01$}. ($1\bar{1}0$) : (100) = *34°6′; ($\bar{1}01$) : ($\bar{1}\bar{1}0$) = *68°49′; ($\bar{1}01$) : ($\bar{1}10$) = 73°16′; (101) : ($\bar{1}01$) = *63°29′; ($\bar{1}01$) : (001) = 35°0′. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. min.* **14**, 245).

β) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Blaßrote, in der Wärme verwitternde Schuppen. Pierre (*Ann. Chim. Phys.* [3] **16**, (1839) 239). Kristallisiert aus der bei gewöhnlicher Temp. gesättigten Lsg. beim Abkühlen auf 0° und beim Verdunsten im Vakuum bei 10 bis 12°. Das von Mitscherlich beschriebene Salz von der Form des Ammoniummagnesiumsulfats läßt sich nicht erhalten. Mapignac. Monoklin. a : b : c = 1.2485 : 1 : 1.0324 β = 95°0′. Beobachtete Formen: a{100}, b{010}, c{001}, p{110}, n{310}, q{021}, r{201}, r′{$20\bar{1}$}, o{111}, o′{$\bar{1}11$}, x{311}, x′{311}. Meist tafelig nach a. ($\bar{1}11$) : ($\bar{1}\bar{1}1$) = *79°18′; (110) : (100) = *51°12′; (110 : (001) = 86°53′; ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) : (100) = *62°40′; (310) : ($3\bar{1}0$) = 45°2′; (021) : ($0\bar{2}1$) = 128°8′; (100) : (001) = 85°0′; (001) : (201) = 55°13′; (100) : (311) = 29°9′. Marignac (*Ann. Min.* [5] **9**, 15). Spez. Gew. 2.13. Schmilzt beim

Glühen ohne Zersetzung. H. SCHRÖDER. Optische Eigenschaften s. SÉNARMONT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **33**, 391; *J. B.* **1851**, 167).

Lösungswärme des Dihydrats —2.914 Kal.; des Tetrahydrats 6.38 Kal.; Bildungswärme des wasserfreien Salzes aus (K_2SO_4,$MnSO_4$): 0.99 Kal. Hydratationswärme desselben: 12.82 Kal. (zu Tetrahydrat). J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **18**, 1; *J. B.* **1878**, 88, 90, 91; *Thermochem. Unters.* III, 271).

b α.			MARIGNAC.
MnO	71	19.69	20.15
K_2O	94.3	26.08	
$2SO_3$	160	44.27	
$2H_2O$	36	9.96	10.26
$K_2SO_4,MnSO_4,2H_2O$	361.3	100.00	

b β.			PIERRE.	MARIGNAC.	HAUER.
MnO	71	17.91	18.20	17.51	18.32
K_2O	94.3	23.71		24.19	
$2SO_3$	160	40.26	40.05		40.31
$4H_2O$	72	18.12	18.06	17.97	18.31
$K_2SO_4,MnSO_4,4H_2O$	397.3	100.00			

v. HAUER (*J. prakt. Chem.* **74**, (1858) 431).

c) $K_2SO_4,2MnSO_4$. — Durch Zusammenschmelzen der Komponenten. Kleine, hellrote Tetraeder. MALLET (*Chem. N.* **80**, (1899) 300; *J. Chem. Soc.* **77**, (1900) 221).

Eine bei 10° gesättigte Lösung von $MnSO_4$, bei dieser Temp. mit K_2SO_4 gesättigt, enthält auf 100 T. W., 44.3 T. K_2SO_4 und 16.7 T. $MnSO_4$. Also werden für 44.4 T. $MnSO_4$, welche sich ausscheiden, 44.3 T. K_2SO_4 aufgenommen, annähernd der Formel $7K_2SO_4,3MnSO_4$ entsprechend. MULDER (*Scheikund. Verhandel.* **1864**, 181).

2. *Kaliummanganisulfate.* a) $K_2SO_4,Mn_2(SO_4)_3$. — α) *Wasserfrei.* 1. Man bereitet eine Lsg. von $KMnO_4$ in Eisessig wie bei $3MnO_2,Mn_2(C_2H_3O_2)_6,2C_2H_4O_2$ angegeben (vgl. S. 332), und fügt dazu unter Kühlung konz. H_2SO_4 in kleinen Anteilen, wodurch anfangs ein Nd. entsteht, der später wieder in Lsg. geht. Darauf kocht man kurze Zeit, wobei sich das Doppelsalz quantitativ abscheidet. Mit Eisessig auszuwaschen, über H_2SO_4 und KOH zu trocknen. MEYER u. BEST (*Z. anorg. Chem.* **22**, (1899) 188). — 2. Die Mutterlauge der Verbindung $Mn_2(SO_4)_3,H_2SO_4,4H_2O$ (vgl. S. 287) ist grün gefärbt; auf Zusatz von wenig W. geht die Farbe in braun über. Fügt man dann zu ihr noch 8 g $KMnO_4$, so scheiden sich beim Erwärmen größere Mengen von Mn_2O_7 ab, die durch Umschwenken in Lsg. zu bringen sind. (Vorsicht!) Man setzt sodann das Erhitzen so lange fort, bis unter O-Entw. ein rotbraunes, kristallinisches Salz ausfällt. Nach dem Abkühlen saugt man ab, wäscht mit A. und Ae. und trocknet durch Erwärmen. In konz. H_2SO_4 mit violetter, in mäßig konz. mit roter, in verd. mit brauner Farbe lösl., später manganige Säure abscheidend. Zerfällt beim Erhitzen in $MnSO_4$, SO_3 und O. Zerfließt an feuchter Luft mit roter Farbe; auf Zusatz von wenig W. zersetzt es sich in H_2SO_4, $MnSO_4$ und H_2MnO_3, letztere beiden im Verhältnis 1 : 1. FRANKE (*J. prakt. Chem.* [2] **36**, (1887) 461).

		FRANKE.		Oder:		MEYER u. BEST.
Mn_2O_3	27.79	27.34	27.64	Mn	19.05	19.44
$4SO_3$	55.94	55.71	55.43	SO_4	67.18	67.43
K_2O	16.26	16.37		K	13.67	13.07
$K_2SO_4,Mn_2(SO_4)_3$	99.99	99.42		$K_2SO_4,Mn_2(SO_4)_3$	100.00	99.94
				act. Cl	12.30	11.47

β) *Mit 24 Mol. H_2O.* (*Kaliummanganialaun*). — Man löst 1.74 g K_2SO_4 in 10 bis 15 ccm einer aus 1 Vol. H_2SO_4 und 3 Vol. W. bereiteten Mischung, fügt diese Lsg. zu einer solchen von 5.36 g kristallisiertem Manganiacetat in 30 ccm derselben H_2SO_4 und kühlt in einem Gemisch von festem CO_2 und Ae. ab. Es scheidet sich ein feinkristallinisches, korallenrotes Pulver aus, das jedoch mit einem Schwefelsäurehydrat untermischt ist und nicht von demselben zu trennen war. Zerfließt außerordentlich leicht an der Luft. CHRISTENSEN (*Z. anorg. Chem.* **27**, (1901) 335). Nach den Angaben vieler Forscher, besonders CHRISTENSEN's, sind die älteren Angaben über den Alaun von MITSCHERLICH (*Pogg.* **25**, (1832) 287; *Schw.* **55**, 72) zweifellos irrtümlich.

b) $5K_2SO_4,2Mn_5(SO_4)_8$. (Nach Franke $Mn <\left(\begin{smallmatrix}SO_4\\SO_4\end{smallmatrix}> Mn\right)_3 <\begin{smallmatrix}SO_4\\SO_4\end{smallmatrix}> Mn, 5K_2SO_4$.) — Man trägt in kleinen Anteilen $KMnO_4$ in w., mäßig konz. H_2SO_4 ein; dasselbe löst sich zuerst unter O-Entw. mit roter Farbe, während später braune Färbung eintritt. Sobald die H_2SO_4 mit $KMnO_4$ gesättigt ist, erwärmt man, wobei unter O-Entw. ein schöner, kristallinischer, bordeauxroter Nd. entsteht, der sich beim Erkalten stark vermehrt. Mit abs. A. und Ae. auszuwaschen und bei gelinder Temp. zu trocknen. — Lösl. in verd. H_2SO_4 mit brauner, in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe; bei starkem Erwärmen in $MnSO_4$, O und SO_3 zerfallend; mit viel W. entsteht eine gelbe Lsg., $MnSO_4$ und $3MnO_2,2H_2O$. Franke (*J. prakt. Chem.* [2] **36**, (1887) 168).

		Franke.	
$2Mn_5O_8$	27.26	27.66	27.95
$21SO_3$	56.84	56.92	56.22
$5K_2O$	15.90	15.48	15.64
$5K_2SO_4,2Mn_5(SO_4)_8$	100.00	100.05	99.81

III. Kalium, Mangan und Selen. *Kaliummanganoselenat.* $K_2SO_4,MnSeO_4,2H_2O$. — Aus gleichen Mol. der Einzelsalze beim Erkalten oder Verdampfen bei höherer oder bei niedriger Temp. Bei 4 bis 15°, wie bei 60 bis 70°. Die bei gewöhnlicher Temp. gebildeten Kristalle sind blaßrot, durchsichtig und glänzend, ihre Flächen fast immer gekrümmt; die in der Wärme angeschossenen sind gelblich, aber regelmäßiger ausgebildet. Triklin, isomorph mit $K_2SO_4,MnSO_4,2H_2O$ (S. 351). a : b : c = 0.6911 : 1 : 0.4430; α = 86°30'; β = 84°34'; γ = 101°58'. Beobachtete Formen: c{001}, a{100}, r{101}, r'{$\bar{1}$01}, m{110}, m'{1$\bar{1}$0}, n{130}, n'{1$\bar{3}$0} (100) : (1$\bar{1}$0) = *32°40'; (110) : (100) = *35°40'; ($\bar{1}\bar{1}$0) : ($\bar{1}$01) = *68°0'; (101) : ($\bar{1}$01) = *64°40'; ($\bar{1}$00) : ($\bar{1}$01) = *66°30'. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. min.* **14**, 249). — Spez. Gew. 3.070. — Luftbeständig, ll. Die Lsg. wird beim Erhitzen etwas zersetzt unter Abscheidung von braunem Manganihydroxyd. Topsöe (*Selens. Salte, Kopenhagen* **1870**, 35).

IV. Kalium, Mangan, Schwefel und Selen. A. *Kaliummanganosulfatselenat.* $K_2SeO_4,MnSO_4,6H_2O$. — Aus konz. Lsgg. von $MnSO_4$ und K_2SeO_4. Mit dem Ammoniummanganosulfat isomorph. v. Gerichten (*Ann.* **168**, (1873) 225).

B. *Kaliummanganisulfatselenat.* — Aus Manganisulfat und K_2SeO_4. — Oktaeder. v. Gerichten.

V. Kalium, Mangan und Fluor. — A. *Kaliummanganofluorid.* — $MnSO_4$ liefert beim Fällen mit KFl einen weißen, nicht in W., ziemlich leicht in SS. lösl. Nd., Gay-Lussac u. Thenard, welcher nach Berzelius eine Verb. von KFl mit $MnFl_2$ ist. Vgl. jedoch S. 355 unter VI, A.

B. *Kaliummanganifluorid.* $2KFl,MnFl_3,H_2O$. — 1. Man löst das nach Otto dargestellte Manganomanganihydroxyd bei gewöhnlicher Temp. in verd. HFl, wobei bedeutende Wärmeentwicklung eintritt, erhitzt kurze Zeit und filtriert in überschüssige Lsg. von KFl. Der sich sofort ausscheidende, kristallinische Nd. wird mit HFl-haltigem W. ausgewaschen. — 2. Mn_2O_3, dargestellt durch Glühen von MnO_2 in O, wird unter Erhitzen in verd. HFl gelöst; die Lsg. wird durch Platinschwamm filtriert und wie bei 1. behandelt. — 3. Eine Mischung von MnO_2 mit überschüssigem $KHFl_2$ wird im Platintiegel zehn Minuten lang über dem Bunsenbrenner geschmolzen und die rote Schmelze nach dem Zerdrücken bei gewöhnlicher Temp. mit HFl-haltigem W. ausgelaugt und ausgewaschen, bis das Salz mit brauner Farbe in Lsg. zu gehen beginnt. — 4. MnO_2, dargestellt durch Erhitzen von $Mn(NO_3)_2$ auf 210°, wird in HFl unter Erhitzen gelöst, was nur langsam von statten geht, und die Lsg. in eine solche von KFl gegossen. — Rosenroter, kristallinischer Nd., verliert bei 100° nichts an Gewicht,

schmilzt vor dem Gebläse und bildet nach Abkühlung eine dunkle, fast schwarze, kristallinische Masse; etwas KFl entweicht hierbei. Schwer lösl. in HFl-haltigem W.; reines W. zersetzt bei gewöhnlicher Temp., beim Kochen oder Stehen scheiden sich höhere Manganoxyde aus. Konz. HCl löst bei gewöhnl. Temp. mit dunkler Farbe; diese Lsg. scheidet beim Verdünnen keine höheren Oxyde aus, sondern wird durchsichtig und gelbrot. Verd. HNO_3 löst mit gelbroter Farbe, beim Kochen scheidet sich ein Teil des Mn als braunschwarzer Nd. aus. Konz. H_2SO_4 löst mit amethystroter Farbe, die bei Zusatz von wenig W. rot wird. H_3PO_4 löst mit rotvioletter Farbe, beim Kochen der verd. Lsg. scheidet sich ein braunschwarzer Nd. aus. Oxalsäure löst mit brauner Farbe und reduziert erst beim Kochen. Weinsäure verhält sich ähnlich. Verd. HFl löst mit brauner Farbe, beim Abdampfen der Lsg. kristallisiert ein mit freiem KFl vermischtes Salz. H_2O_2 löst in salzsaurer Lsg. allmählich unter O-Entwicklung. Christensen (*J. prakt. Chem.* [2] **35**, (1887) 57),

		Berechnet.	Christensen.			
K		31.6				30.97
Mn		22.7	21.26	22.34	21.62	22.34
Wirksames Fl	7.7	—	7.38	7.63	7.65	—
Gesamt-Fl		38.5				38.08
H_2O		7.3				7.42
		100.1				98.98

C. *Angebliche Verbindungen des (drei- u.) vierwertigen Mangans.* — Solche glaubte Nicklès (*Ann. Chim. Phys.* [4] 5, 161; *Compt. rend.* **65**, (1867) 107) erhalten zu haben. Christensen zeigte jedoch, daß dieselben, wenigstens auf die beschriebene Weise, nicht darstellbar sind. Nicklès führte keine Bestimmungen des disponiblen Fl aus, übersah auch den Wassergehalt der Verbindungen. — Er will folgende vier Salze erhalten haben: a) $2KFl,MnFl_4$. — Aus der Lsg. von $MnFl_4$ fällt KFl einen rosenroten Nd. — Verliert beim Erhitzen $MnFl_4$ und geht schließlich in b) über. Das geschmolzene Salz ist blau, nach dem Erkalten wieder rot; mit $CaCl_2$ geschmolzen bleibt es auch nach dem Erkalten blau. — b) $4KFl,MnFl_4$. — Entsteht bei langem Schmelzen von a) oder beim Schmelzen von MnO_2 mit KFl. — c) $2KFl,MnOFl_2$. — Man tropft $MnCl_4$ in kochendes KFl, wobei sich sogleich ein rosenroter Nd. abscheidet. — d) $4KFl,Mn_2OFl_4$. — wie c), aber aus $MnCl_3$. — Die eine oder die andere dieser Verbindungen bildet sich auch bei Zusatz von HFl zu $KMnO_4$ unter Ozonentwicklung.

D. *Kaliumfluormanganit.* $2KFl,MnFl_4$. — Nicklès glaubte ein Salz dieser Zusammensetzung erhalten zu haben, vgl. jedoch oben. — Darstellung nach Weinland u. Lauenstein (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 40): 1. Man löst K_2MnO_4 in 40 %iger HFl, wobei starke Erwärmung eintritt, und konzentriert die tief violettrote Lsg. Das Salz scheidet sich neben $KMnO_4$ ab, von dem es auf Grund seiner schwereren Löslichkeit in HFl getrennt werden kann. War, so erhalten, stets siliciumhaltig (infolge Verunreinigung des K_2MnO_4). — 2. Man zersetzt K_2MnO_4 mittels k. W. und CO_2 und löst den erhaltenen Nd. durch längeres Erwärmen mit HFl, in welcher KFl aufgelöst worden ist. Kristallisiert nach Konzentration in mäßiger Wärme. — Sehr kleine, goldgelbe, durchsichtige, sechsseitige Täfelchen. Hexagonal. a : c = 1 : 1.6414. Beobachtete Formen: c{0001}, o{$10\bar{1}1$}, als Randflächen der vorherrschenden Basis. ($10\bar{1}1$) : (0001) = *62°11′; ($10\bar{1}1$) : $01\bar{1}1$) = 52°29′. Nach c unvollkommen spaltbar. Zirngiebl (*Z. Kryst.* **36**, (1902) 149). Groth (*Chem. Kryst.* I, 486). Wird bei gelindem Erhitzen rotbraun und nimmt beim Erkalten die ursprüngliche Farbe wieder an. Bei stärkerem Erhitzen verflüchtigt sich HFl unter dem Einfluß der Luftfeuchtigkeit und der Rückstand wird violett. Bei ganz starkem Erhitzen geht fortwährend HFl fort und es hinterbleibt ein grauschwarzes Gemenge von Mn_3O_4 und KFl; auch entweichen Spuren eines Gases, welches J aus KJ frei macht. W. zersetzt unter Abscheidung von braunem Dioxydhydrat, ebenso Alkalien und Alkalikarbonate. HCl löst in der Kälte mit tief dunkelbrauner Farbe, die Lsg. entwickelt bei schwachem Erwärmen Cl.

Konz. H_2SO_4 löst in der Kälte mit tief dunkelbrauner Farbe, beim Erwärmen verflüchtigt sich außer HFl auch Sauerstoff und Ozon, die Lsg. wird violett. HNO_3 entwickelt HFl und scheidet MnO_2 ab; es geht kein Mn in Lsg. H_3PO_4 löst mit braunroter Farbe, Eisessig löst nicht, verd. Essigsäure scheidet Dioxydhydrat ab. Oxalsäure wird sogleich zu CO_2 oxydiert, Indigolsg. wird entfärbt. H_2O_2 wird milchig getrübt, entwickelt bald O, auch ohne Zusatz von HCl; der Rückstand ist rötlich. — Umkristallisierbar aus HFl von 40%, die verd. Lsg. ist gelb, die konz. dunkelbraun; ist sie weinrot, so ist ein Teil des Mn reduziert. WEINLAND u. LAUENSTEIN.

		WEINLAND u. LAUENSTEIN.	
K	31.65	32.0	31.8
Mn	22.28	22.2	22.9
Fl	46.07	45.4	45.5
$MnFl_4,2KFl$	100.00	99.6	100.2

VI. Kalium, Mangan und Chlor. A. *Kaliummanganochlorid.* $KCl,MnCl_2,2H_2O$. — In einer h. konz. Lsg. von $MnCl_2$ lösen sich ziemlich bedeutende Mengen KCl auf; beim Abkühlen kristallisiert das Doppelsalz in hellrosa gefärbten Kristallen, meist strahlenförmig gruppiert. So dargestellt sind die Kristalle lang und meist sehr dünn, bei langsamem Verdunsten erhält man dickere Individuen, SAUNDERS (*Am. Chem. J.* **14**, (1892) 129). Triklin pinakoidal. a : b : c = 0.4001 : 1 : 0.3767; $\alpha = 82°59'$; $\beta = 112°41'$; $\gamma = 90°53'$. Beobachtete Formen: b{010}, m{110}, μ {1$\bar{1}$0}, q{021}, $\varkappa$ {0$\bar{2}$1}, ω {1$\bar{1}\bar{1}$}, o{11$\bar{1}$}, n{130}, x{$\bar{1}$31}, c{001}. Prismatisch durch Vorherrschen von m und μ oder von ω und o. Häufig Zwillinge nach b. (110) : (1$\bar{1}$0) = *40°48'; ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = *35°49'; (110) : (11$\bar{1}$) = *54°58½'; (1$\bar{1}$0) = (1$\bar{1}\bar{1}$) = *56°29'; (110) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = 66°19'. Ziemlich vollkommen spaltbar nach b. MÜGGE (*N. Jahrb. f. Min.* 1892, 2, 91). GROTH (*Chem. Kryst.* I, 374). Ll. in W., zersetzen sich jedoch beim Versuche sie umzukristallisieren in ihre Komponenten, auch HCl zerlegt das Doppelsalz unter Ausscheidung von KCl. Zerfließlich an feuchter Luft. SAUNDERS.

			SAUNDERS.
K	39.03	16.55	16.27
Mn	54.8	23.23	23.35
3Cl	106.11	44.99	44.88
$2H_2O$	35.92	15.23	15.14
$KCl,MnCl_2,2H_2O$	235.86	100.00	99.64

Ein Doppelsalz mit mehr KCl konnte nicht erhalten werden, ebensowenig Doppeljodide und -fluoride. Auch ein reines Doppelbromid ist nicht kristallisationsfähig, wohl aber wurden isomorphe Mischungen von $KMnCl_3$ mit $KMnCl_2Br$ erhalten, wenn h. gesättigte Lsgg. von $MnCl_2$ mit KBr versetzt wurden. SAUNDERS.

B. *Kaliummanganichlorid.* $2KCl,MnCl_3$. — Darstellung analog derjenigen des entsprechenden NH_4-Salzes (vgl. S. 307) unter Anwendung von 10 g Mangandioxydhydrat, 200 ccm konz. HCl und 12.1 g KCl in 10 %iger Lsg. NEUMANN (*Monatsh.* **15**, (1894) 492); RICE (*J. Chem. Soc.* **73**, (1898) 258). — 2. Man reduziert $KMnO_4$ mit Eisessig in der bei $3MnO_2,Mn_2(C_2H_3O_2)_6,2C_2H_4O_2$ (S. 332) angegebenen Weise, nur löst man in dem Eisessig die für 1 Mol. berechnete Menge frisch geschmolzenen Kaliumacetats auf. Der Kolben mit der braunen Reduktionsflüssigkeit wird mit W. gekühlt, während man einen schwachen Strom von gut getrocknetem, gasförmigem HCl bis zur Sättigung einleitet. Der entstandene Nd. wird rasch bei möglichst bedecktem, trockenem Trichter abgesaugt, mit Eisessig ausgewaschen und im Exsikkator über H_2SO_4 und KOH getrocknet. MEYER u. BEST (*Z. anorg. Chem.* **22**, (1889) 185).

		RICE.
2K	23.8	23.6
Mn	16.7	16.8
5Cl	54.0	53.7
H_2O	5.5	5.9
$2KCl,MnCl_3,H_2O$	100.0	100.0

act. Cl. 10.7; ber. 10.8.

NEUMANN fand das Verhältnis Mn : act. Cl : Cl : K = 1 : 1.16 : 5.21 : 2.36.

C. $5KCl,MnCl_4,MnCl_3$. — Man verfährt wie nach Darst. 2. von $2KCl,MnCl_3$, hört aber schon vor der Sättigung mit HCl mit dem Einleiten derselben auf und sorgt für besonders gute Kühlung. Brauner, kristallinischer Nd., äußerlich dem Salz $2KCl,MnCl_3$ gleichend, noch leichter zersetzlich. MEYER u. BEST.

		MEYER u. BEST.	
K	26.80	28.49	28.85
Mn	15.06	15.19	15.19
Cl	58.14	57.30	57.22
$5KCl,MnCl_4,MnCl_3$	100.00	100.98	101.26
act. Cl.	14.54	14.63	14.34

D. $2KCl,MnCl_4$. — Man verfährt genau so wie zur Darstellung der Verbindung $2KCl,MnCl_3$, läßt jedoch den Zusatz von Kaliumacetat fort. Beim Einleiten von HCl tritt sehr bald freies Cl auf, während sich ein fast schwarzer, kristallinischer Nd. ausscheidet. Zersetzt sich an der Luft unter Abgabe von Cl, einmal getrocknet hält es sich im Exsikkator längere Zeit. MEYER u. BEST.

		MEYER u. BEST.		
K	22.56	23.15		23.97
Mn	15.91	16.43		16.11
Cl	61.63	59.81		59.67
$2KCl,MnCl_4$	100.00	99.39		99.75
act. Cl	20.49	18.82	18.27	18.37

E. *Kaliumpermanganat mit Kaliumperchlorat.* — $KMnO_4$ kristallisiert mit dem ihm isomorphen $KClO_4$ in jedem Verhältnis zusammen. Bei Zusatz von wenig $KMnO_4$ bilden sich lebhaft rote, bei gleichen Teilen fast schwarze Kristalle. WÖHLER (*Pogg.* **27**, (1833) 627). Aus der gemischten Lsg. von 1 Mol. $KClO_4$ und 1 Mol. $KMnO_4$ schießen nacheinander Kristalle an, welche auf 1 Mol. $KClO_4$ 1, 5 und endlich 12 Mol. $KMnO_4$ enthalten, der Form nach vom $KClO_4$ nicht wesentlich verschieden. RAMMELSBERG (*Pogg.* **128**, 169; *J. B.* **1886**, 5). Die Mischkristalle sind wie die der einfachen Salze rhombisch.

	(110) : (1$\bar{1}$0)	(101) : ($\bar{1}$01)	(021) : (0$\bar{2}$1)
$KMnO_4$:	76°2′	78°38′	104°0′
$KMnO_4$ + $^1/_3$% $KClO_4$:	75°17′	78°29′	103°7′
11 „ „ 1 „ „ :	75°53′	78°50′	104°4′
11 „ „ 2 „ „ :	76°10′	78°26′	103°59′
„ :	77°9′	78°18′	104°49′

Die Beimischung des $KMnO_4$ zu $KClO_4$ bringt also im Bau desselben eine Wirkung hervor, die sich in den drei ungleichwertigen Achsen des Kristalls in ungleicher Weise zeigt. GROTH (*Pogg.* **133**, (1868) 203).

VII. Kalium, Mangan und Jod. Ueber Kaliummanganojodide s. S. 355. A. $2KJO_3,Mn(JO_3)_4$. — Man fügt zu einem Mol. gefälltem MnO_2 3 Mol. HJO_3 und einen Ueberschuß von KJO_3, worauf man einige Minuten kocht. Das sich bildende kristallinische Pulver setzt sich rasch ab, wobei die überstehende Flüssigkeit farblos wird. Rasch durch Dekantieren zu waschen und auf Thon zu trocknen. Mikroskopische, tief braunviolette, fast würfelförmige Kristalle. BERG (*Compt. rend* **128** a, (1899) 674).

B. *Kaliummanganiperjodat.* K_2O,Mn_2O_3,J_2O_7. — Entsteht ganz analog der freien Manganiperjodsäure (S. 310), wenn man statt Perjodsäure Kaliumperjodat anwendet. Die Entstehung dieser neutralen Verbindung aus stark saurer Lsg. ist eigentümlich. Eigenschaften genau wie die der freien Manganiperjodsäure. PRICE (*Am. Chem. J.* **30**, (1903) 182).

	Berechnet.	PRICE.	Gefunden	
K	12.64	12.04	11.92	8.32
Mn	17.79	17.11	16.89	16.98
J	41.08	41.96	42.41	40.41
act. O.	23.29	23.98	24.46	23.37

VIII. Kalium, Mangan und Phosphor. A. *Monomangandikaliumdisubphosphat.* $MnH_2P_2O_6,K_2H_2P_2O_6,3H_2O$. — Von einer Lsg. von Manganoammo-

niumsulfat, welche in 100 ccm 19.5 g $MnSO_4,(NH_4)_2SO_4,6H_2O$ enthält, werden 20 ccm zum Sieden erhitzt und unter Umrühren langsam in 60 ccm einer heißen, etwa 25%igen Lsg. von $K_2H_2P_2O_6$ gegossen. Starker, amorpher, etwas rötlicher Nd., unter der Mutterlauge weiß und kristallinisch werdend. Verliert bei 120° noch kein W., bei 150° 2 Mol., wobei es einen violetten Schimmer annimmt; bei weiterem Erhitzen wieder weiß werdend, ohne alles W. zu verlieren. Bei 300° bläht es sich sehr stark auf, über dem Brenner schmilzt es unter Entweichen brennbarer Gase, auf dem Gebläse zu einem amethystfarbenen Glase und verliert 10.0% W. (Ber. für Metaphosphat 11.44). BANSA (*Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 149).

		BANSA.		
K	15.38	15.30		
Mn	10.85	11.40	11.53	
P_2O_6	62.33	61.83	62.02	61.81
H	0.79			
H_2O	10.65			
$MnH_2P_2O_6,K_2H_2P_2O_6,3H_2O$	100.00			

B. *Kaliummanganoorthophosphat.* $KMnPO_4$. — 1. Man schmilzt KPO_3 mit überschüssigen Manganoxyden zusammen. — 2. Man schmilzt Na_3PO_4 oder $Na_4P_2O_7$ mit Manganoxyden bei Ggw. von KCl zusammen. OUVRARD (*Ann. Chim. Phys.* [6] **16**, (1889) 314). — 3. Man schmilzt bei hoher Temp. $MnHPO_4$ mit einem großen Ueberschuß von K_2SO_4 zusammen. — Hellrosa oder graurosa Pulver, aus kleinen, durchsichtigen Kristallen mit unscharf ausgeprägten Flächen bestehend, die infolge ihrer Durchsichtigkeit fast farblos erscheinen. GRANDEAU (*Ann. Chim. Phys.* [6] **8**, (1886) 221). Wahrscheinlich orthorhombisch. D.[20] 3.2. OUVRARD.

		OUVRARD.		GRANDEAU.	
K_2O	24.88	24.56	24.34	24.75	24.41
MnO	37.56	37.33	37.47	37.52	37.64
P_2O_5	37.56	37.33	37.47	37.52	37.64
$KMnPO_4$	100.00	99.22	99.28	99.79	99.69

C. *Kaliummanganopyrophosphat.* a) $K_2MnP_2O_7$. *α) Wasserfrei.* — Man schmilzt irgend ein Manganoxyd oder $MnCO_3$ mit einer überschüssigen Menge von KPO_3 zusammen. Rosafarbene, abgebrochene, stark gestreifte Prismen, D.[20] 3.1, lösl. in verd. Säuren. OUVRARD (*Ann. Chim. Phys.* [6] **16**, (1889) 313).

		OUVRARD.	
K_2O	30.61	30.51	29.92
MnO	23.11	23.50	23.26
P_2O_5	46.28	45.75	46.08
K_2O,MnO,P_2O_5	100.00	99.26	100.00

β) Mit 8 Mol. H_2O. — Setzt man $MnSO_4$ zu der Lsg. von $K_4P_2O_7$, solange sich der Nd. noch löst, so scheiden sich nach einigen Stunden mikroskopische, hexagonale Schuppen oder sechsseitige Prismen aus. — Schmilzt leicht beim Erhitzen bei Luftabschluß zu einer teilweise dunkelroten, glasigen, teilweise hellroten, kristallinischen Masse. PAHL (*Oefvers. af Sv. Vet. Akad. Förh.* **1873**, Nr. 7, 33).

			PAHL (Mittel).
K_2O	94.3	24.85	
MnO	71	18.72	18.96
P_2O_5	142	37.44	38.04
$8H_2O$	126	18.99	19.96
$K_2O,MnO,P_2O_5,8H_2O$	389.3	100.00	

b) $2K_4P_2O_7,Mn_2P_2O_7,10H_2O$. — Kristallisiert aus der sirupdicken Lsg. des $Mn_2P_2O_7$ in $Na_4P_2O_7$ in mikroskopischen, spitzen, fast farblosen,

schwer löslichen Kristallen. — Schmilzt beim Glühen. Enthält im wasserhaltigen Zustande 15.35 % W. (ber. 16). Für wasserfreie Substanz MnO gef. 15.85, ber. 15.03. PAHL.

D. *Kaliummanganipyrophosphat.* $KMnP_2O_7$. — Man löst in einer Schmelze von kristallisierter H_3PO_4 bei 230° normales $MnPO_4$ auf, gießt von dem Ueberschuß des nicht gelösten Salzes ab und trägt den amethystfarbenen Sirup in kleinen Anteilen in einen großen Ueberschuß von geschmolzenem KNO_3 ein, wobei unter sehr starker Entw. von Stickoxyden eine dünnflüssige, dunkelpenséefarbene M. entsteht. Diese wird dann noch ein bis zwei Minuten erhitzt, wobei die Stickoxydentw. nicht ganz aufhören darf, und dann auf eine feuerfeste Platte ausgegossen. Die erkaltete M. wird mit W. aufgeweicht, erst durch Dekantieren und dann auf dem Saugfilter mit sd. W. ausgewaschen. — Kristallinisch, etwas dunkler penséefarbig als $MnH(P_2O_7)$; unl. in W., etwas beständiger gegen SS. und Basen, als das saure Manganisalz, wird von Ameisen- oder Oxalsäure unter Reduktion zersetzt. In einem Aether-Kohlendioxydgemisch nimmt es eine viel hellere Farbe an. SCHJERNING (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 518.

		SCHJERNING.	
K_2O	17.57	17.73	
MnO	26.48	26.46	26.35
act. O	2.98	2.88	2.69
P_2O_5	52.96	52.76	
$KMnP_2O_7$	99.99	99.83	

IX. Kalium, Mangan und Kohlenstoff. A. *Kaliummanganokarbonat.* $K_2Mn(CO_3)_2,4H_2O$. — Man übergießt bei gewöhnlicher Temp., da in der Wärme Oxydation eintreten würde, im Mörser gepulvertes Manganoacetat mit einer Lsg. von K_2CO_3, D. 1.53, und rührt einige Sekunden um. Scheidet sich rasch in Kristallen aus, die in der Lsg. nur wl. sind. REYNOLDS (*J. Chem. Soc.* **73**, (1898) 264).

		REYNOLDS.
K_2O	29.20	29.03
MnO	21 80	21.82
$2CO_2$	26.86	27.03
$4H_2O$	22.14	22.12
$K_2Mn(CO_3)_2,4H_2O$	100.00	100.00

B. *Kaliummanganooxalat.* $K_2C_2O_4,MnC_2O_4,2H_2O$. — Die Lsg. von MnC_2O_4 in $K_2C_2O_4$ liefert schwach rosenrote Kristalle. WINCKELBLECH (*Ann.* **13**, 280). — Man sättigt eine heiße Lsg. von $K_2C_2O_4$ mit MnC_2O_4, filtriert heiß und preßt die auskristallisierenden Drusen zwischen Papier trocken. SOUCHAY u. LENSSEN (*Ann.* **102**, (1857) 48). — Verliert das Kristallwasser bei 100°, SOUCHAY u. LENSSEN, gibt beim Glühen ein Gemenge von K_2CO_3 und MnO, das sich nicht in W., wohl aber in einer Lsg. von $K_2C_2O_4$ löst. WINCKELBLECH. Atommagnetismus: WIEDEMANN (*Wied. Ann.* **32**, (1887) 459).

			SOUCHAY u. LENSSEN.
K_2O	94.2	27.27	26.42
MnO	71.2	20.61	20.90
$2C_2O_3$	144.0	41.69	
$2H_2O$	36.0	10.42	10.08
$K_2C_2O_4,MnC_2O_4,2H_2O$	365.4	100 00	

C. *Kaliummanganioxalat.* $K_6Mn_2(C_2O_4)_6,6H_2O$. — 1. Entsteht als Zwischenprod. bei der Reduktion von $KMnO_4$ mit $H_2C_2O_4$ in der Kälte, so jedoch nur in sehr verdünnten Lsgg. erhältlich. — 2. Besser durch Reduktion von Mangandioxydhydrat mit saurem Kaliumoxalat, von dem ein Ueberschuß zu vermeiden ist. — 3. Man setzt zu Mangandioxydhydrat, welches mit Schnee oder zerstoßenem Eis aufgeschlemmt ist, allmählich die berechnete Menge KHC_2O_4 und $H_2C_2O_4$, wobei sich das Oxyd schnell zu einer tief purpurroten Flüssigkeit löst, die oft schon während der Operation Kristalle absetzt. Die möglichst rasch filtrierte Lsg. wird

mit gut abgekühltem A. versetzt und ein bis zwei Stunden in Eis-Kochsalzmischung der Kristallisation überlassen. Bei längerem Stehenlassen würde sich pulveriges Manganosalz ausscheiden. — Fast schwarze, an den Kanten mit roter Farbe durchscheinende, monokline Prismen, isomorph mit dem entsprechenden Fe-Salz und damit Mischkristalle beliebiger Verhältnisse bildend. Bei gewöhnlicher Temp. und bei Lichtabschluß ziemlich beständig, färbt sich unter dem Einfluß strahlender Wärme oder direkten Sonnenlichtes rasch rosenrot, indem es sich zersetzt nach: $Mn_2(C_2O_4)_3 = 2MnC_2O_4 + 2CO_2$. In schwach erwärmtem W. anfangs unverändert lösl., nach kurzer Zeit sich unter stürmischer CO_2-Entwicklung zersetzend. Mn ber. 11.22, gef. 11.09. KEHRMANN (*Ber.* **20**, (1887) 1594).

D. *Kaliummanganioxalat von fraglicher Zusammensetzung.* — Ein solches entsteht, wenn man Manganiacetat in wss. $C_2H_2O_4$ löst und sogleich Kaliumacetat hinzusetzt, wobei die Lsg. eine schön rote Farbe annimmt. — Ein schön penséefarbener Nd. entsteht, wenn man pulverisiertes Manganiacetat, mit A. von 96 % angerührt, mit einer alkohol. Lsg. von $H_2C_2O_4$, darauf mit einer wss. 25 %igen Lsg. von Kaliumacetat zusammenrührt; ferner, wenn man zu 30 ccm einer 25 %igen Lsg. von $K_2C_2O_4$ ein paar Tropfen Oxalsäurelsg. und darauf unter Umrühren 5 g pulverisiertes Manganiacetat zusetzt. Nach vollendeter Umsetzung gibt man 10 ccm W. und ebensoviel A. von 96 % hinzu und läßt im Dunkeln stehen, da die Lsg. unter der Einw. direkten Lichtes sich lebhaft unter CO_2-Entw. zersetzt. Allmählich findet diese Zersetzung auch im Dunkeln statt, doch kristallisiert vorher das penséefarbene Salz aus. CHRISTENSEN (*Z. anorg. Chem.* **27**, (1901) 326). — Versetzt man die beim Schütteln von Braunstein mit Oxalsäure unter CO_2-Entw. entstehende rote Flüssigkeit, VAN MONS (*J. Pharm.* **5**, 307), mit absol. A., so kristallisieren rote Nadeln, die am Lichte sofort weiß werden und nicht analysiert werden konnten. SOUCHAY u. LENSSEN (*Ann.* **105**, (1858) 254).

E. *Kaliummanganotartrat.* $Mn(KH_4C_4O_6)_2$. — Ist in den Weinbeeren enthalten. MAUMENÉ (*Bull. soc. chim.* [2] **41**, 451; *J. B.* **1885**, 1798). — Durch Lösen von $MnCO_3$ in einer Lsg. von $KH_5C_4O_6$. Sehr leicht lösl., schwierig kristallisierbar. Alkalikarbonate und -hydroxyde geben mit der Lsg. Ndd. SCHEELE (*Crell.* **2**, 179). Kristallform: Rhombisch bisphenoidisch. a : b : c = 1 : 1.3368 : 0.9736. Beobachtete Formen: b {010} vorherrschend, a {100}, c {001}, p {110}, r {101}, o {111}. Tafelig nach b. (110) : (1$\bar{1}$0) = 72°8′; (100) : (101) = 44°14′; (101) : (001) = 45°46′. SCHABUS (*Best. usw.* 68).

F. *Kaliummanganyltartrat* (*Manganbrechweinstein*). $CO_2H.CHOH.CHO(MnO).CO_2K,{}^1/_2H_2O$. — Braunstein gibt mit $KH_5C_4O_6$ in der Kälte eine braune Lsg., die in der Hitze unter Entw. von CO_2 farblos wird. SCHEELE. Man läßt den aus Manganosalz mit NH_3 oder KOH gefällten Nd. so lange an der Luft stehen, bis er sich völlig oxydiert hat und behandelt ihn in der Kälte mit neutralem Kaliumtartrat, sodann mit Weinsäure. Es kristallisiert unmittelbar in kleinen, rosafarbenen, in W. löslichen, stark sauren Kristallen. Gibt nicht die gewöhnlichen Mn-Reaktionen. Verliert bei 100° das Kristallwasser und wird weiß. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 23°20'$. BAUDRAN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 555).

		BAUDRAN.
MnO	29.585	28.264
$KC_4H_4O_6 + {}^1/_2H_2O$	70.415	71.376
$MnKC_4H_4O_7,{}^1/_2H_2O$	100.000	99.640

G. *Kaliummanganocyanid.* a) $KMn(CN)_3$. — 1. Durch Zersetzung von $K_4Mn(CN)_6$ mit Wasser. — 2. Durch Fällen eines Mn-Salzes mit $K_4Mn(CN)_6$. — 3. Durch Fällen einer Lsg. von $MnCl_2$ mit einer Lsg. von KCN. Tropft man zu einer Lsg. von KCN eine mäßig konz. Lsg. von Manganoacetat, so erhält man einen Nd. von $Mn(CN)_2$, welcher sich beim Schütteln wieder löst; bei Zugabe von mehr Manganlsg. erscheint ein voluminöser, grüner Nd., der sich nicht mehr löst, bei 100° unverändert getrocknet werden kann, sich aber bei längerem Verweilen in der Mutterlauge braun färbt. EATON u. FITTIG (*Ann.* **145**, (1868) 157). — Nach 1. und 2. grünlich, nach 3. weißrosafarbener Nd., der jedoch bei geringem Ueberschuß von KCN grünlich wird. Ll. in einer 50° warmen Lsg. von KCN, aus welcher bei genügendem Einengen dann

$K_4Mn(CN)_6$ kristallisiert. Oxydiert sich leicht zu $Mn(CN)_3$ und Mn_2O_3, z. B. beim Eindampfen auf der Flamme; ist an feuchter Luft veränderlich, gut getrocknet jedoch selbst bei 100° beständig. Verd. SS. entwickeln HCN, KOH bildet $Mn(OH)_2$. DESCAMPS (*Ann. Chim. Phys.* [5] **24**, (1881) 180). Aeltere Angaben: HAIDLEN u. FRESENIUS (*Ann.* **43**, (1842) 132). — 1.202 g Sbst. gaben 0.377 g Mn, 0.285 g K; ber. 0.384 u. 0.273 g. 1.317 g Sbst. gaben 0.269 g C; ber. 0.275 g. DESCAMPS.

			EATON u. FITTIG.
K	39.1	22.72	22.98
Mn	55	31.96	32.15
3(CN)	78	45.32	—
$KMn(CN)_3$	172.1	100.00	

b) $K_4Mn(CN)_6,3H_2O$. (*Entsprechend dem Ferrocyankalium.*) — 1. Man fällt eine Lsg. von $KMn(CN)_3$ in KCN mit Alkohol. EATON u. FITTIG (*Ann.* **145**, (1868) 159). Andere Darstellungsmethoden von EATON u. FITTIG, welche diesen Körper entdeckten, sollen hier nicht angeführt werden, da die folgenden Methoden anderer Forscher Verbesserungen der EATON-FITTIG'schen sind. — 2. Man versetzt eine konz. Lsg. von KCN bei 40 bis 50° mit MnO, $MnCO_3$, oder besser $Mn(CN)_2$, filtriert nach einer halben Stunde, und läßt die strohgelbe Lsg. erkalten. DESCAMPS (*Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1881) 178). — 3. 40 bis 45 g KCN von 98 % werden unter Erhitzen in 100 g W. gelöst, die Lsg. fast zum Kochen erhitzt und in Anteilen mit 10 g Manganoacetat versetzt. Die sich bildende grüne Verb. wird durch Zusatz von 15 bis 20 g festem KCN wieder in Lsg. gebracht, wenn man erwärmt, wobei sich gleichzeitig Manganocyankalium feinkristallinisch abscheidet, da dasselbe in konz. KCN schwerlösl. ist. Durch Verdünnen mit W. bringt man den Nd. gerade in Lsg., filtriert von grünen Beimengungen ab und läßt erkalten. CHRISTENSEN (*J. prakt. Chem.* **31**, (1885) 171). — 4. Die folgende Methode ist wegen der geringeren Menge an KCN vorteilhafter als die von CHRISTENSEN: Eine Lsg. von 25 g 98 %igem KCN in 50 ccm W. wird mit einer k. Lsg. von 15 g Manganacetat in 90 g W. verzetzt. Der sich anfangs bildende Nd. löst sich wieder bei Zugabe von noch 25 g KCN in kleinen Stücken und darauf folgendem Erhitzen bis auf einen geringen, dunkelvioletten Teil, der bei Zugabe von H_2O auch verschwindet. Die fast klare, gelbe Lsg. wird filtriert und liefert beim Erkalten Manganocyankalium, das durch Waschen mit A. von 75 % von anhängendem KCN befreit wird. STRAUSS (*Z. anorg. Chem.* **9**, (1895) 6).

Mit A. gefällt hellblaue, kleine, glänzende Kristallblättchen, durch Umkristallisieren aus lauwarmer KCN-Lsg. prachtvolle, tiefblaue, völlig durchsichtige, sehr regelmäßige quadratische Täfelchen von der Größe mehrerer qmm. EATON u. FITTIG. Schöne, dunkelblaue, quadratische Tafeln, CHRISTENSEN, dunkelviolette, DESCAMPS. — Verändert sich durch Oxydation (und Verwitterung, STRAUSS) rasch an der Luft, wobei es Manganicyanid und Mn_2O_3 liefert; haltbar jedoch in A. oder in einer konz. Lsg. von KCN, sowie im Vakuum nach sorgfältigem Trocknen. Beim Erwärmen, auch an der Luft, geht es in KCNO und Mn_2O_3 über. DESCAMPS. — Ll. in W. zu einer ganz klaren, gelblichen, aber fast farblosen Flüssigkeit, bald unter Abscheidung von $KMn(CN)_3$ zersetzlich. Siedendes W. zersetzt unter Abscheidung von $Mn(OH)_2$, bei Ggw. von KCN nur viel langsamer. Kalter A. löst das Salz, das sich in dieser Lsg. erst nach Tagen oxydiert, heißer zersetzt rascher, aber doch langsamer wie W. Oxydation findet auch in (der gelben DESCAMPS) KCN-Lsg. statt, so daß darin befindliche Kristalle sich allmählich auflösen. EATON u. FITTIG. Beim Kochen verläuft die Oxydation zu $K_3Mn(CN)_6$ schnell. DESCAMPS. Unverändert haltbar unter Kohlenwasserstoffen. Unverändert bei 100°,

zersetzt sich bei 200° und geht in eine braune M. über. — Die frisch bereitete Lsg. gibt keine Ndd. mit Ba-, Sr-, Al- und U-Salzen, einen hellbraunen Nd. mit Mn''-Salz, dunkelblaue mit Fe''- und Fe'''-Salzen, purpurbraune mit Co-, graue mit Ni-, gelbe mit Pb-, apfelgrüne mit Stanno-, schmutzigweiße mit Ag- und Hg''-, dunkelbraune mit Au-Salzen. $PtCl_4$ fällt erst nach einiger Zeit K_2PtCl_6. Diese Ndd. sind sämtlich leicht veränderlich. Alkalisulfide liefern erst nach einiger Zeit MnS. Eaton u. Fittig. H_2S ist ohne Einwirkung. Descamps. Jod scheidet aus der Lsg. schon in der Kälte das Mn vollständig als unlösliches, dunkelbraunes Oxyd ab (Unterschied und Trennung von Mn und Fe). Beilstein u. Jawein (*Ber.* **12**, (1879) 1528). Chlor, Hypochlorite und $KMnO_4$ oxydieren sofort zu $K_3Mn(CN)_6$. Descamps. $K_3Fe(CN)_6$ wird zu $K_4Fe(CN)_6$ reduziert, Christensen. Gibt eine Doppelverbindung mit $K_4Fe(CN)_6$ sowie mit KCl und KJ (vgl. unten). Descamps. Von Alkalihydroxyden oder Karbonaten wird es nicht wesentlich angegriffen; Säuren geben selbst in großer Verdünnung HCN. — Lsgg. von $K_4Mn(CN)_6$ absorbieren beim Erhitzen unter Druck bei 70 und 130° mit CO eine nicht unbeträchtliche Menge des letzteren, jedoch nicht annähernd soviel, wie zur Bildung einer dem Kohlenoxydferrocyankalium analogen Verb. notwendig wäre. Beim Erhitzen fand völlige Zersetzung des Salzes statt. Müller (*Bull. soc. chim.* [3] **29**, (1903) 27). — 0.936 g Sbst. gaben 0.134 g Mn und 0.403 g K; ber. 0.140 und 0.398 g. 1.643 g Sbst. gaben 0.313 g C; ber. 0.322 g. Descamps.

	Ueber H_2SO_4 getrocknet.		Eaton u. Fittig.	
4K	156.4	42.56	42.55	
Mn	55	14.97	14.42	14.68
6(CN)	156	42.47		
$K_4Mn(CN)_6$	367.4	100.00		

Enthält 12.53 u. 12.68 H_2O, ber. für $3H_2O$: 12.81. Eaton u. Fittig.

H. *Kaliummanganocyanid* (b) *mit Kaliumchlorid.* $K_4Mn(CN)_6,2KCl$. — Durch Verdunsten einer Lsg. von Manganocyankalium (b) in KCN, der man etwas KCl zugesetzt hat. Kleine, blaue Kristalle, an der Luft veränderlich, ll. in W., unl. in A. Die wss. Lsg. setzt $Mn(CN)_2,KCN$ ab. Unter A. unveränderlich. Descamps (*Ann. Chim. Phys.* [5] **24**, (1881) 187). — 0.885 g Sbst. gaben 0.482 g AgCl, ber. 0.491 g. — 1.021 g Sbst. gaben 0.559 AgCl, ber. 0.567 g. Descamps.

J. *Kaliummanganocyanid* (b) *mit Kaliumjodid.* — Darstellung und Eigenschaften analog der Verbindung $K_4Mn(CN)_6,2KCl$. Descamps.

K. *Kaliummanganicyanid.* $K_3Mn(CN)_6$. — 1. Durch Stehenlassen von festem oder gelöstem $K_4Mn(CN)_6$ an der Luft, rascher durch Kochen oder Eindampfen der Lsg. Eaton u. Fittig (*Ann.* **145**, (1868) 164); Gmelin (*Handb. d. organ. Chem.* **4**, (1848) 337); Balard (*Compt. rend.* **19**, (1844) 919); Rammelsberg (*Pogg.* **42**, (1837) 117). — 2. Eine Lsg. von 10 g KCN von 98 % in 30 bis 40 ccm W. wird fast zum Sieden erhitzt und unter Umrühren allmählich mit 3 g pulverisiertem Manganiacetat (S. 331) versetzt. Sie wird gleich beim ersten Zusatz gelb infolge anfänglicher Reduktion, dann tiefbraun, unter Abscheidung von etwas Manganoxydhydrat, das jedoch durch Zusatz eines Stückchens festen KCN wieder in Lsg. gebracht werden kann. Die warme Lsg. kristallisiert nach dem Filtrieren und Abkühlen. Christensen (*J. prakt. Chem.* [2] **31**, (1885) 167). — 3. Durch die geringere Menge des anzuwendenden Ueberschusses von KCN zeichnet sich die folgende Methode vor derjenigen von Christensen aus: In die Lsg. von 40 g KCN von 98 % wird in mehreren Anteilen 15 g Manganiphosphat eingetragen. Zu dem ausgeschiedenen dunkelbraunen Nd. werden dann 20 g KCN in Stücken hinzugefügt, worauf derselbe mit tiefroter Farbe in Lsg.

geht. Das beim Abkühlen ausfallende Salz wird aus einer höchstens 10%igen Lsg. von KCN umkristallisiert und ev. mit A. von 75% gewaschen. Strauss (*Z. anorg. Chem.* **9**, (1895) 6). — 4. 60 g 98%iges KCN werden unter Erhitzen in 200 ccm W. gelöst, und in drei Anteilen 15 g $MnPO_4$ eingetragen. Nach einigen Minuten, innerhalb welcher Zersetzung eintritt und ein dunkler Nd. ausfällt, werden 15 bis 20 g festes KCN zugesetzt, wodurch beim Erhitzen auf dem Wasserbade eine tiefrote Lsg. entsteht, die nach dem Erkalten reichliche Kristallmengen ausscheidet. Aus der Mutterlauge lassen sich durch kurzes Eindampfen noch weitere Mengen gewinnen. Aus cyankaliumhaltigem W. umkristallisierbar. Bei Anwendung einer 20%igen KCN-Lsg. tritt teilweise Reduktion ein. Christensen. — 5. Durch elektrolytische Oxdation von $K_4Mn(CN)_6$; doch darf dieselbe nicht über den Beginn der anodischen Sauerstoffentw. hinaus fortgesetzt werden, da die wenig komplexen Anionen $Mn(CN)_6'''$ durch denselben zerstört werden und höhere Oxyde des Mn ausfallen. Förster (*Elektrochemie wässriger Lösungen* (*Leipzig 1905*), S. 466).

Braunrote Nadeln, Gmelin, von der Form des $K_3Fe(CN)_6$, Rammelsberg, mit welchem es isomorph ist, Handl (*J. B.* **1859**, 276). Mehrere Zoll große, stark glänzende, säulenförmige Prismen, selten rechteckige Tafeln von der Farbe des Nitroprussidnatriums. Eaton u. Fittig. Bräunt sich an der Luft, die wss. Lsg. trübt sich an der Luft unter Abscheidung schwarzer Manganhydroxyde, besonders bei wiederholtem Auflösen und Eindampfen, Gmelin, oder beim Kochen, Eaton und Fittig; läßt sich deshalb schlecht umkristallisieren. Wird auch durch A. zersetzt, in KCN-Lsg. ist es beständiger. Balard; Eaton u. Fittig. — Zersetzt sich in trockenem Zustande bei 200°, entwickelt dabei HCN und hinterläßt einen braunroten, alkal. Rückstand. SS. entwickeln HCN, Alkalien sind ohne Wirkung. Rammelsberg. — Gibt in frisch bereiteter Lsg. keine Rk. mit neutralen Salzen von Ba, Ca, Mg, Al, U und Pt; eine braune Fällung mit Co, Ni, Hg, Pb; eine graue mit Cu; eine gelblichbraune mit Ag, eine blaue mit Ferrosalzen. Mit Ferrisalzen entsteht eine blaue Lsg., welche beim Stehen braune Flocken abscheidet. $SnCl_2$ gibt einen weißen, Manganosalze einen fleischroten Nd. Schwefelalkali gibt nur langsam MnS, Eaton u. Fittig, desgl. H_2S, Rammelsberg.

			Eaton u. Fittig.	Rammelsberg.
3K	117.3	35.73	35.81	33.44
Mn	55	16.75	16.60	16.54
6(CN)	156	47.52		
$K_3Mn(CN)_6$	328.3	100.00		

Mangan und Rubidium.

A. *Rubidiumpermanganat.* $RbMnO_4$. — Durch Umsetzung von $Ba(MnO_4)_2$ mit Rb_2SO_4. Steht bezüglich seiner Löslichkeit zwischen dem K- und Cs-Salz, denen es sonst vollkommen gleicht. Muthmann (*Ber.* **26**, (1893) 1018). a : b : c = 0.8311 : 1 : 0.6662. Beobachtete Formen: m{110}, r{101}, q{021}, o{221}. Isomorph und von ähnlichem Habitus wie das K-Salz. (110) : $(1\bar{1}0)$ = 79°28'; (101) : $(\bar{1}01)$ = 77°26'; (021) : $(0\bar{2}1)$ = 106°13'; (221) : $(2\bar{2}1)$ = 70°23'; (221) : $(\bar{2}21)$ = 87°48'. Muthmann (*Z. Kryst.* **22**, 530).

B. *Rubidiummanganosulfat.* a) $Rb_2SO_4,2MnSO_4$. Verdunstet man eine Lsg. gleicher Moleküle Rb_2SO_4 und $MnSO_4$ bei 60 bis 70°, so kristallisiert zuerst dies Salz in kristallinischen Krusten, später b). Wyrouboff (*Bull. soc. franç. min.* **14**, (1891) 242).

		Wyrouboff.
Rb_2O	32.68	
MnO	25.07	24.55
SO_3	42.25	42.39
$Rb_2SO_4,2MnSO_4$	100.00	

b) $Rb_2SO_4,MnSO_4$. α) *Mit $2H_2O$.* — Kristallisiert als zweiter Anschuß nach dem Vorigen in ziemlich großen, sehr durchsichtigen Kristallen, die aber, aus der Mutterlauge herausgenommen, bald matt werden. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. min.* **14**, (1891) 233, 242). Rosafarbene Kristalle, D. 2.980. Triklin; a : b : c = 0.8250 : 1 : 0.4412; α = 89°26'; β = 90°28'; γ = 108°46'. Beobachtete Formen: a{100}, c{001}, m{110}, m'{1$\bar{1}$0}, n{130}, n'{1$\bar{3}$0}, r{101}, r'{$\bar{1}$01}. Tafelig nach r. (110) : (1$\bar{1}$0) = *75°59'; (100) : (1$\bar{1}$0) = *37°46'; (110) : ($\bar{1}$01) = *79°44'; (100) : (101) = *47°52'; ($\bar{1}$00) : ($\bar{1}$01) = *77°20'. Häufig Zwillinge nach {101}. Wyrouboff (*Bull. soc. min. franç.* **14**, 242).

β) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Fast farblose, schwach violette Kristalle aus der Lsg. der Komponenten. Werden an feuchter Luft oberflächlich angegriffen. D.[15] 2.491. Perrot (*Arch. phys. nat. Genève*, [3] **25**, (1891) 675); Tutton (*J. Chem. Soc.* **63**, (1893) 337). Monoklin. a : b : c = 0.7382 : 1 : 0.4950; β = 105°57'. Beobachtete Formen: a{100}, b{010}, c{001}, p{110}, n{120}, q{011}, o{111}, o'{$\bar{1}$11}, r'{$\bar{2}$01}. Tafelig nach c. (100) : (001) = 74°2'; (110) : (1$\bar{1}$0) = *70°40'; (001) : (011) = *25°30'; (001) : (110) = *77°03; (001) : (111) = 34°6'. Tutton (*Z. Kryst.* **21**, 491; *Physik. Eigenschaften* ebenda **27**, 113). Bei Siedehitze lösen sich in 1 l W. 357 g, entspr. 0.857 Gramm-Mol. Locke (*Am. Chem. J.* **27**, (1902) 459).

C. *Rubidiummanganisulfat.* $Mn_2(SO_4)_3,Rb_2SO_4,24H_2O$; *Rubidiummanganalaun.* — 2.66 g Rb_2SO_4 werden in 30 ccm verd. H_2SO_4 (1 Vol. H_2SO_4 : 3 Vol. H_2O) gelöst und auf 5.36 g gepulvertes Manganiacetat gegossen, welches beim Umrühren bei gewöhnlicher Temp. leicht in Lsg. geht. Kühlt man diese Lsg. mit festem CO_2, so scheidet sich ein korallenrotes, feinkristallinisches Pulver aus, das aber kristallisiertes Schwefelsäurehydrat enthält und bei gewöhnlicher Temp. auf einer Thonplatte zerfließt. Für die Bestimmung des Verhältnisses von Mn : act. O kann man es auf einem mit festem CO_2 umgebenen Trichter absaugen. Wird bei Zimmertemp. unter Abgabe von Kristallwasser schnell braun. — Mn ber. 10.03, gef. 9.77; act. O ber. 1.46, gef. 1.42. Christensen (*Z. anorg. Chem.* **27**, (1901) 333).

D. *Rubidiumfluormanganit.* 2RbFl,MnFl$_4$. — Löst man das durch Zersetzen von K_2MnO_4 mit k. W. erhaltene Dioxydhydrat in HFl, welche RbFl aufgelöst enthält, (vgl. 2KFl,MnFl$_4$, S. 354), so erhält man das Salz in kleinen, gelben, sechsseitigen Täfelchen, in sämtlichen Eigenschaften dem K-Salz vollkommen entsprechend. Hexagonal. a : c = 1 : 1.6185. Beobachtete Formen: c{0001}, o{10$\bar{1}$1} als Randflächen der vorherrschenden Basis. (10$\bar{1}$1) : (0001) = *61°51'; (10$\bar{1}$1) : (01$\bar{1}$1) = 52°19'; vollkommen spaltbar nach c. Zirngiebl (*Z. Kryst.* **36**, (1902) 149); Groth (*Chem. Kryst.* I, 486). — Wirksames Fl ber. 11.17, gef. 11.13, 11.18. Weinland u. Lauenstein (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 44).

E. *Rubidiummanganochlorid.* 2RbCl,MnCl$_2$,2H$_2$O. — Aus den gemischten Lsgg. der Komponenten, gleichgültig in welchem Verhältnis, kristallisiert nur dieses Salz. Große, blaß rosenrote Kristalle, meist zu radialen Gruppen vereinigt. Saunders. Ll. in W. mit neutraler Reaktion und daraus umkristallisierbar, unl. in A. Nicht an der Luft zerfließlich, verliert über $CaCl_2$ kein W., wird wasserfrei bei 110°. Saunders (*Am. Chem. J.* **14**, (1892) 139); auch Godeffroy (*Arch. Pharm.* [3] **12**, (1878) 49). Messung unvollständig; wahrscheinlich monoklin und isomorph mit dem entsprechenden Ammoniumsalz. Groth (*Chem. Kryst.* I, 353).

			Saunders.
2Rb	170.4	42.33	42.24
Mn	54.8	13.61	13.59
4Cl	141.48	35.14	35.13
$2H_2O$	35.92	8.92	9.07
$Rb_2MnCl_4,2H_2O$	402.60	100.03	100.03

GODEFFROY (*Arch. Pharm.* [3] **12**, (1878) 49), hatte drei Mol. H_2O gefunden und darauf stimmende Analysen angegeben; ferner hatte er durch Fällen der wss. Lsg. mit A. ein wasserfreies Salz erhalten. SAUNDERS wies nach, daß bei letzterem Verfahren kein reines und auch kein wasserfreies Produkt erhalten wird, und daß die irrtümlichen Analysen des Trihydrates durch verschiedene sich z. T. aufhebende Fehler verursacht worden waren.

Mangan und Cäsium.

A. *Cäsiumpermanganat.* $CsMnO_4$. 1. Durch Umsetzung von CsCl mit $AgMnO_4$. MEYER u. BEST (*Z. anorg. Chem.* **22**, (1899) 187). — 2. Durch Umsetzung von $Ba(MnO_4)_2$ mit Cs_2SO_4. Isomorph mit $KMnO_4$, aus heißen Lsgg. in prachtvoll dunkelviolett gefärbten, stark halbmetallisch glänzenden, sehr flächenreichen, oft stark verzerrten Kristallen; Rhombisch. a : b : c = 0.8683 : 1 : 0.6853. Beobachtete Formen: m{110}, r{101}, q{021}, o{221} vorherrschend. m und r zeigen gleich große Ausbildung. $(110):(1\bar{1}0) = 81°55'$; $(101):(10\bar{1}) = 76°33'$; $(021):(0\bar{2}1) = 107°46'$; $(221):(2\bar{2}1) = 72°32'$; $(221):(\bar{2}21) = {*}85°52'$. MUTHMANN (*Z. Kryst.* 22, 531). Wl. in kaltem, etwas leichter in h. Wasser. MUTHMANN (*Ber.* **26**, (1893) 1018).

B. *Cäsiummanganosulfat.* $Cs_2SO_4,MnSO_4,6H_2O$. Bei Siedehitze lösen sich 804 g in 1 l W., entspr. 1.570 Gramm-Mol. LOCKE (*Am. Chem. J.* **27**, (1902) 459). Monoklin. a : b : c = 0.7274 : 1 : 0.4913; $\beta = 107°7'$. Beobachtete Formen: b{010}, c{001}, p{110}, n{120}, q{011}, o'{$\bar{1}$11}, r'{$\bar{2}$01}. Prismatisch und pyramidaler Habitus. $(100):(001) = 72°53'$; $(110):(1\bar{1}0) = {*}69°42'$; $(001):(011) = 25°11'$; $(001):(110) = 76°1'$; $(001):(111) = 33°38'$. A. E. TUTTON (*Z. Kryst.* **21**, 491, (1893); Physik. Eigenschaften ders.: *Z. Kryst.* **27**, (1897) 113).

C. *Cäsiummanganisulfat.* $Cs_2SO_4,Mn_2(SO_4)_3,24H_2O$. — 1. Man elektrolysiert in einem als Anode dienenden Platintiegel eine Lsg. von 1 g völlig reinem $MnSO_4,7H_2O$ und 1 g Cs_2SO_4 in 15 ccm H_2SO_4 (1 Vol. H_2SO_4, 3 Vol. H_2O), während als Kathode ein Platinblech dient, welches in einen mit ebensolcher H_2SO_4 gefüllten und mit Pergamentpapier gut verschlossenen Platintubus taucht. Stromstärke 50 Milli-Amp. oder etwas mehr. Die Temp. darf 15° nicht überschreiten, die Lsg. ist häufig umzurühren und die Elektrolyse nur solange fortzusetzen, bis die Umwandlung in Mangansesquioxyd gerade vollendet ist. PICCINI (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 12; vorläuf. Mitteil. ebenda **17**, (1898) 391). — 2. Man löst 5.3 g Manganiacetat bei gewöhnlicher Temp. in 30 ccm einer Mischung von 1 Vol. konz. H_2SO_4 mit 3 Vol. H_2O, welche bereits abgekühlt ist, und setzt zu dieser Lsg. unter Umrühren eine Lsg. von 3.6 g Cs_2SO_4 in 10 ccm der gleichen H_2SO_4. Kristallisiert dann bei längerem Stehen bei —2° bis —5°, schneller bei tieferer Temp. CHRISTENSEN (*Z. anorg. Chem.* **27**, (1901) 329).

Granatrote Kristalle von der Farbe des Silberchromats, Pulver korallenrot. Regulär, pentagonal-hemiëdrisch. Beobachtet: {111}, {100}, π{210}. Gemessen: $(100):(11\bar{1}) = 54°43'$; $(111):(1\bar{1}1) = 70°31'$; $(100):(210) = 26°29'$; $(\bar{2}10):(010) = 63°24'$; $(210):(111) = 39°13^1/_2'$. Glasglanz. — Schmilzt bei 40° in seinem Kristallwasser. PICCINI. Zersetzt sich bereits bei Handwärme unter Bräunung, ist im geschlossenen Glase gut haltbar, verliert beim Liegen an der Zimmerluft Wasser. CHRISTENSEN. Von W. und verd. SS. sofort zersetzbar unter Abscheidung von MnO_2, in H_2SO_4 1 : 3 mit weinroter Farbe lösl., in konz. HNO_3 mit braungelber Farbe lösl., die beim Erwärmen verschwindet. PICCINI. Löst sich in $H_2C_2O_4$ mit brauner Farbe, auf Zusatz von Kaliumacetat tritt die rote Färbung wieder auf. Löst sich in Eisessig nicht, wird aber beim Schütteln damit sofort dunkelbraun, zeigt dann nach dem Trocknen die Farbe des roten Phosphors und ist chemisch vollständig verändert. CHRISTENSEN.

			PICCINI.	CHRISTENSEN.
Cs_2O	281	23.60	23.60	
2MnO	142	11.93	11.74	9.23 (?)
O	16	1.33	1.34	1.34
$4SO_3$	320	26.87	27.22	27.08
$24H_2O$	432	36.27	36.51	
$Cs_2SO_4,Mn_2(SO_4)_3,24H_2O$	1191	100.00	100.41	
$MnSO_4 + Cs_2SO_4$		55.67	55.52	

D. *Caesiummanganochlorid.* a) $CsMnCl_3,2H_2O$. — Aus gemischten Lsgg. der Komponenten. Hellrosafarbener Nd., ll. in W. und daraus umkristallisierbar. SAUNDERS (*Am. Chem. J.* **14**, (1892) 143). Rhombisch, bipyramidal, a : b : c = 0.7919 : 1 : 1.2482. Beobachtete Formen: a {100}, b {010}, c {001} vorherrschend, m {110}, x {122}. Kurzprismatisch nach der Vertikalachse. (100) : (122) = *63°46′; (001) : (122) = *55°53′; (122) : (1̄22) = *52°28′. Spaltbar nach a. SAUNDERS. GROTH (*Chem. Kryst.* I, 375). Nicht zerfließlich, verwittert in gepulvertem Zustande. Verliert das W. leicht vollständig bei 105°. SAUNDERS.

	Entwässert.		SAUNDERS.
Cs	132.7	45.20	45.29
Mn	54.8	18.66	18.67
3Cl	106.11	36.14	36.14
$CsMnCl_3$	293.61	100.00	100.10

Das wasserhaltige Salz verlor bei 105° 10.90 H_2O, ber. 10.90.

b) Cs_2MnCl_4. *α) Wasserfrei.* — Wird aus den Lsgg. der einzelnen Salze durch konz. HCl als Kristallpulver gefällt. GODEFFROY (*Ber.* **8**, (1875) 9).

		GODEFFROY.
2Cs	57.47	57.76
Mn	11.87	11.11
Cl_4	30.66	31.04
Cs_2MnCl_4	100.00	99.91

β) Mit 2 Mol. H_2O. — Aus der mit CsCl versetzten Lsg. von $CsMnCl_3$. Nicht zerfließlich, verliert das W. im Exsikkator nicht, dagegen leicht bei 105°. SAUNDERS. Nach SAUNDERS triklin; doch existiert keine vollständige Messung und Berechnung.

			SAUNDERS.
2Cs	265.4	53.34	53.53
Mn	54.8	11.01	11.08
4Cl	141.48	28.43	28.41
$2H_2O$	35.92	7.22	7.35
$Cs_2MnCl_4,2H_2O$	497.60	100.00	100.37

γ) Mit 2.5 Mol. H_2O. — Bei freiwilligem Verdunsten der über α) stehenden Flüssigkeit. — Kleine, rötliche Prismen, die bei 150° alles W. verlieren. GODEFFROY (*Arch. Pharm.* [3] **12**, (1878) 48). — *δ) Mit 3 H_2O.* — Bei freiwilligem Verdunsten der wss. Lsg. von a). — Große, blaß rosenrote Kristalle. GODEFFROY.

			GODEFFROY.				GODEFFROY.
4Cs	530.4	52.30		2Cs	265.2	51.39	
2Mn	110	10.84	10.91	Mn	55	10.65	10.07
8Cl	284	27.99	26.50	4Cl	142	27.50	27.24
$5H_2O$	90	8.87	8.69	$3H_2O$	54	10.46	10.60
$2Cs_2MnCl_4,5H_2O$	1014.4	100.00		$Cs_2MnCl_4,3H_2O$	516.2	100.00	

Nach SAUNDERS (*Am. Chem. J.* **14**, (1892) 143), ist das einzig existierende Hydrat dasjenige mit 2 Mol. H_2O, die anderen (γ und δ) waren wahrscheinlich nicht genügend getrocknet; statt des wasserfreien Salzes (α) von GODEFFROY erhielt er stets die Verbindung $CsMnCl_3,2H_2O$.

E. *Caesiummanganichlorid.* $2CsCl,MnCl_3$. — Darstellung analog derjenigen der entsprechenden K-Verbindung. (S. 353). Brauner, kristallinischer, sehr zersetzlicher Nd. Mn ber. 11.06, gef. 13.99; act. Cl ber. 7.1, gef. 7.41. MEYER u. BEST.

Mangan und Lithium.

A. *Lithiummanganimanganat.* $Li_6Mn_2O_8,H_2O$. — Darstellung und Eigenschaften analog denen des entsprechenden Ba-Salzes. Unlöslich. AUGER u. BILLY (*Compt. rend.* **138**, (1904) 500).

B. *Lithiumpermanganat.* $LiMnO_4,3H_2O$. — Aus $AgMnO_4$ und LiCl. — Kristallisiert, MITSCHERLICH, leicht in gut ausgebildeten, luftbeständigen Kristallen. — Löst sich in 1.4 T. W. von 16°. — Geht beim Erhitzen mit viel überschüssigem LiOH unter Sauerstoffverlust in Manganat über. ASCHOFF. — Leitfähigkeit in wss. Lsg.:

v	32	64	128	256	512	1024
μ	81.79	84.63	88.22	90.49	92.81	95.19

FRANKE (*Z. physik. Chem.* **16**, (1895) 475).

	Kristalle.		ASCHOFF (Mittel).
Li_2O	30	8.33	8.26
Mn_2O_7	222	61.67	61.34
$6H_2O$	108	30.00	
$LiMnO_4,3H_2O$	360	100.00	

C. *Lithiummanganochlorid.* $LiMnCl_3,3H_2O$. — Versetzt man eine konz. Lsg. von $MnCl_2$ mit einer konz. Lsg. von LiCl, (gleiche Aequivalente), so kristallisiert beim Stehen in der Kälte $MnCl_2$ unverändert wieder aus; konzentriert man jedoch auf dem Wasserbade, bis die rosafarbene Lsg. gelblich geworden ist, und bringt dann ins Vakuum, so bildet sich das Doppelsalz. Lange, durchsichtige, rosafarbene Nadeln, deren Mutterlauge die gelbe Farbe beibehält. Sehr zerfließlich, an der Luft in festes $MnCl_2$ und einen Sirup von LiCl zerfallend, wobei ersteres die Form des ursprünglichen Kristalls beibehält. Ueber wasserentziehenden Mitteln wird es undurchsichtig und verliert sämtliches W., bei gleichzeitiger Einw. des Vakuums geht jedoch auch Cl fort, die M. färbt sich bräunlich und hinterläßt bei nachherigem Lösen in W. Manganoxyde. Beim Erhitzen auf 120° verliert es gleichfalls das Kristallwasser, wird undurchsichtig und fleischfarben, verliert auch HCl; in einer HCl-Atmosphäre läßt es sich unzersetzt entwässern. In Lsg. ist es nur bei Ueberschuß von LiCl beständig. CHASSEVANT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **30**, (1893) 10).

		CHASSEVANT.
Li	3.15	3.25
Mn	24.71	24.65
Cl	47.86	47.70
H_2O	24.28	24.15
$LiCl,MnCl_2,3H_2O$	100.00	99.75

D. *Lithiummanganophosphat.* $LiMnPO_4$. — Natürlich als *Lithiophilit.* Runde, äußerlich oxydierte Massen, frisch lachsfarben, bald dunkler anlaufend. D. 3.43. Spaltbar in drei Richtungen, wovon zwei auf einander senkrecht. BRUSH u. DANA (*Z. Kryst.* **2**, 529; *J. B.* **1878**, 1232).

				WELLS.
Li_2O	30	9.56		8.63
$2MnO$	142	45.22		40.86
P_2O_5	142	45.22		44.67
			Na_2O	0.14
			FeO	4.02
			H_2O	0.82
			Quarz	0.63
$LiMnPO_4$	314	100.00		99.77

WELLS (bei DANA u. BRUSH).

Mangan und Natrium.

A. *Natriummanganit. Manganigsaures Natrium.* (S. auch III, 2, 258 f.). — a) $Na_2O,5MnO_2$. — Entsteht bei Orangerotglut statt $Na_2O,12MnO_2$ (s. bei b). Man verfährt wie zur Darstellung von $Na_2O,12MnO_2$, verjagt aber das NaOH vollständig durch Erhitzen auf dem Bunsenbrenner, fügt dann 10 g dekrepitiertes NaCl hinzu und erhitzt die innig vermengte Mischung („auf dem Ofen von Forquignon und Leclercq mit Dispositiv 3“) bis zur völligen Verdampfung des NaCl. Der Rückstand wird mit W. ausgekocht. Schwarze Blättchen, unter dem Mikroskop gut ausgebildete Oktaeder. Rousseau (*Compt. rend.* **103**, (1886) 261).

b) $Na_2O,12MnO_2$. — Man erhitzt ein Gemisch von 3 g NaOH und 1.5 g $MnCl_2$ auf dem Bunsenbrenner im Platintiegel zum Schmelzen, fügt 3 g $NaNO_3$ hinzu und hält bis zur Zersetzung des letzteren bei dunkler Rotglut unter häufigem Umrühren. Sodann erhitzt man im bedeckten Tiegel vier Stunden lang bis zum Verdampfungspunkt des NaOH. Bei Orangerotglut entsteht die Verbindung $Na_2O,5MnO_2$, bei Weißglut aber bildet sich nach der bei $Na_2O,5MnO_2$ angegebenen Methode wieder $Na_2O,12MnO_2$. — Setzt sich an dem höheren Teil der inneren Tiegelwand in kleinen, schwarzen, seideglänzenden Nadeln an, die mit kochendem W. zu reinigen sind. Unter dem Mikroskop verwirrte Prismen. Mn ber. 59.67, gef. 59.65 (Mittel v. 6 Analysen); Na ber. 4.15, gef. 3.87. Rousseau (*Compt. rend.* **103**, (1886) 261).

c) *Wasserhaltige Natriummanganite.* — Beim Erhitzen von $NaMnO_4$ auf 300° und Ausziehen der M. mit W. erhält man eine Verbindung $Na_2O,8MnO_2,5H_2O$ in schwarzen, mikroskopischen Kristallen, die bei 150 bis 180° 4 Mol., bei 250° das letzte Mol. H_2O verliert (?) und sich bei 440° nicht verändert. Durch Schmelzen von Na_2MnO_4 mit NaCl soll bei 500° gleichfalls diese Verbindung entstehen, bei 800° die Verbindung $Na_2O,12MnO_2,4H_2O$, bei 130 bis 170° das Wasser verlierend (?), bei 1000° $Na_2O,16MnO_2,8H_2O$, bei 150 bis 180° sieben, bei 250° das achte Mol. W. verlierend, bei 1200 bis 2300° wiederum $Na_2O,8MnO_2,5H_2O$, bei Weißglut wiederum $Na_2O,12MnO_2,4H_2O$. Rhomboidale Blättchen oder kleine, schwarze Prismen. (Woher kommt das W.? Ephr.) Rousseau (*Compt. rend.* **112**, (1891) 525).

B. *Natriummanganat.* Na_2MnO_4. — Vor dem Lötrohr schmilzt Na_2CO_3 mit Manganoxyden auf Platin zu einer dunkelblaugrünen M. zusammen. 1 T. Manganoxyd reicht hin, um 1000 T. Na_2CO_3 noch deutlich grün zu färben. Berzelius. Beim Glühen von Braunstein mit gleichviel NaOH erhält man unter Sauerstoffabsorption eine schwärzliche M., die sich mit grüner, bald rot werdender Farbe in W. löst. Chevillot u. Edwards. — Durch Glühen von Braunstein mit $NaNO_3$ bei Luftabschluß entsteht kein Natriummanganat. Wöhler (*Ann.* **119**, 375; *J. B.* **1861**, 261). Erhitzt man dagegen gleiche Teile beider Substanzen in der Muffel eines Töpferofens 16 Stunden lang auf helle Rotglut, Gentele (*J. prakt. Chem.* **82**, 58; *J. B.* **1861**, 261), oder leitet man durch die Schmelze bei 400° Luft, oder erhitzt man künstliches Manganoxyd mit NaOH unter Luftzutritt auf 400°, Tessié du Mothay (*Instit.* **1868**, 48; *J. B.* **1867**, 125), Tessié du Mothay u. Maréchal (*Techn. J. B.* **1867**, 652), so entsteht eine schwarze, aus Na_2MnO_4 bestehende Schmelze. 2 T. Braunstein mit 3 T. Na_2CO_3 im Luftstrome geglüht, liefern eine Schmelze, welche 74.6% Na_2MnO_4 enthält. Bothe (*Bull. soc. chim.* [2] 8, 451; *J. B.* **1867**, 899). — Die Schmelze wird durch Ueberleiten von W.-Dampf bei 450° unter Abgabe von O in ein Gemenge von Manganioxyd und NaOH verwandelt, welches beim Ueberleiten von Luft bei derselben Temp. wieder Na_2MnO_4 regeneriert, Tessié du Mothay, und zwar ist sowohl die Aufnahme wie die Abgabe von O in einigen Minuten vollendet, Weppen (*Arch. Pharm.* [2] **144**, 73; *C.-B.* **1870**, 703). — Die schwarze M. ist zu löslich, als daß man das Salz durch Kristallisation reinigen könnte. Mitscherlich. Wird sie nach dem Zerstoßen in einer Porzellanschale

mit W. aufgekocht so entsteht eine grüne Lsg., welche man durch Glaspulver filtriert und langsam bis unter 0° abkühlt, wobei sie zur Hälfte zu einer sehr blaßgrünen, strahligen Kristallmasse von $Na_2MnO_4,10H_2O$ erstarrt. Die M. läßt sich auf Ziegelsteinen oder Biskuitporzellan trocknen. Papier färbt sie sofort gelbbraun. Beim Auflösen in W. tritt teilweise Zers. ein, die Lsg. ist grün. GENTELE. Vgl. $NaMnO_4$. — FUNK (*Ber.* **33**, (1900) 3696) konnte GENTELE's kristallisiertes Salz mit 10 Mol. H_2O nicht erhalten, es entstanden stets Kristalle von Soda, welche in dunkelgrüner Mutterlauge eingebettet waren. Wenn das Salz fest existiert, so ist es jedenfalls nicht, wie GENTELE angibt, blaßgrün, sondern schwarzgrün.

C. *Natriumpermanganat.* $NaMnO_4,3H_2O$. — 1. Durch Auflösen von Na_2MnO_4 in Wasser. CHEVILLOT u. EDWARDS. — 2. Man versetzt eine Lsg. von 3 Mol. Na_2MnO_4 mit 2 Mol. $MgSO_4$: $3Na_2MnO_4 + 2MgSO_4 + 2H_2O = 2Mg(OH)_2 + MnO_2 + 2Na_2SO_4 + 2NaMnO_4$. TESSIÉ DU MOTHAY (*Bull. soc. d'encouragement* **1867**, 472; *J. B.* **1867**, 911). Der Nd. besteht wohl aus Mangnesiummanganit. JÖRGENSEN. — 3. Die durch Zers. von $AgMnO_4$ mit NaCl erhaltene Lsg. gibt nur schwierig und bei großer Konzentration Kristalle, über konz. H_2SO_4 auf Thon zu trocknen. ASCHOFF. — Rasch zerfließlich. MITSCHERLICH. Die Lsg. bildet beim Kochen mit konz. NaOH unter Entw. von Sauerstoff Na_2MnO_4, das im Vakuum nicht kristallisiert. ASCHOFF. — Ll. in flüssigem NH_3, GORE (*Proc. Roy. Soc.* **20**, (1873) 140); FRANKLIN u. KRAUS (*Am. Chem. J.* **20**, (1898) 828).

Leitfähigkeit in wss. Lsg.:

v	64	128	256	512	1024
μ	106.3	109.4	110.9	112.0	112.7

FRANKE (*Z. physik. Chem.* **16**, (1895) 475).

Kristallisiertes $NaMnO_4$ findet sich nicht im Handel; das so bezeichnete Salz ist mit Natriumsalz verunreinigtes Kaliumsalz. SCHERING (*Arch. Pharm.* [2] **144**, (1870) 165). Ueber Darst. solcher Gemische s. DESCLABISSAC (*Dingl.* **201**, 58; *J. B.* **1871**, 1023). Vgl. auch BENDIX (*Hofmann's Ber. d. chem. Industrie auf der Wiener Ausstellung, Braunschweig* **1875**, 1, 852).

			ASCHOFF (Mittel).
Na_2O	62	15.82	15.75
Mn_2O_7	222	56.63	56.53
$6H_2O$	108	27.55	
$NaMnO_4,3H_2O$	392	100.00	

D. *Natriummanganosulfid.* a) $2Na_2S,5MnS_2$. — 10 T. geglühtes $MnSO_4$, mit 5 T. geschmolzenem K_2SO_4 im Kohlentiegel weißgeglüht liefern 7.8 T. einer Verb., welche 26% Na_2S (ber. 26.4) enthält, blaßbräunlichrot, ohne Metallglanz, dicht; von körnigem Bruche und bei 60° Wedgw. schmelzbar. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 22, (1823) 247).

b) $Na_2S,3MnS$. — Wie die entsprechende Kaliumverbindung (III, 2, 350), nur mit Anwendung von Na_2CO_3. — Kleine, glänzende, hellrote Nadeln, die in trockenem Zustande an trockener Luft beständig sind, in feuchtem Zustande sich sehr leicht oxydieren. Feucht in das Vakuum über konz. H_2SO_4 gebracht, absorbieren sie, sobald sie trocken zu werden beginnen, O [im Vakuum?] unter heftiger Wärmeentw., die oftmals bis zur Entzündung steigt. — Auf dem Platinblech verbrennen sie beim Erhitzen zu SO_2,Na_2SO_4 und Mn_2O_3. In W., A. und Ae. unl., in verd. SS. völlig unter Entw. von H_2S, in wss. schwefliger Säure unter Abscheidung von S und B. von MnS_2O_3 löslich. VÖLKER (*Ann.* **59**, (1846) 35).

			VÖLKER.
2Na	46	13.57	13.26
3Mn	155	48.67	49.11
4S	128	37.76	37.18
$Na_2S,3MnS$	329	100.00	99.55

c) $Na_2S,2MnS$. — Erhitzt man ein Gemenge von 1 T. kristallisierten $MnSO_4$, 6 T. trockenen Na_2CO_3 und 6 T. S und erhält es zehn Minuten lang bei heller Rotglut in Fluß, so hinterläßt die erkaltete Schmelze beim Behandeln mit luftfreiem W. zahlreiche, lichtfleischfarbene, zarte, glänzende, platte, teilweise federbartartig vereinigte Nadeln. Bei zu kurzem oder zu schwachem Erhitzen bleibt grünes MnS beigemengt. Wegen großer Neigung zur

Oxydation mit wenig luftfreiem W. schnell zu waschen, zwischen Papier zu pressen und im Vakuum über konz. H_2SO_4 zu trocknen. Gibt an W. langsam und allmählich Na_2S ab. SCHNEIDER (*Pogg.* **151**, (1874) 446).

			SCHNEIDER.
2Na	46	18.25	16.26
2Mn	110	43.65	42.57
3 S	96	38.10	37.40
$Na_2S,2MnS$	252	100.00	96.23

Schmilzt man Manganverbindungen mit $Na_2S_2O_3$ im Probierrohr, so ist die Schmelze durch Manganoxysulfid hellgrün gefärbt. J. LANDAUER (*Ber.* **5**, (1872) 407).

E. *Natriummanganosulfit.* a) $Na_2SO_3,MnSO_3,H_2O$. — Eine kaltgesättigte Lsg. von Na_2SO_3, die etwas $NaHSO_3$ enthält, wird auf 80° erhitzt und mit einer Lsg. von $MnCl_2$ (20 % wasserfreies Salz enthaltend) versetzt, bis sich der entstehende Nd. nur noch schwierig löst. Die sich bald ausscheidenden Kristalle sind noch warm auf Thon zu trocknen. Monokline Prismen. Wird eigentümlicherweise von h. W. kaum angegriffen, aber von kaltem schnell unter Zurücklassung von $MnSO_3,3H_2O$ zersetzt. Das Kristallwasser entweicht bei 150°. GORGEU (*Compt. rend.* **96**, (1883) 378).

b) $Na_2SO_3,4MnSO_3$. — Man verfährt wie zur Darst. von a), fügt jedoch zu der Lsg. von Na_2SO_3 noch $^1/_2$ Vol. H_2O hinzu. Wird von W. nur wenig angegriffen. GORGEU.

F. *Natriummanganosulfat.* a) $Na_2SO_4,3MnO,2SO_3,4$(*oder* 5)H_2O. — Darstellung und Eigenschaften analog dem entsprechenden Kaliumsalz (S. 351). Verliert sein Kristallwasser bei 130°. Nicht sicher mit dem K- und NH_4-Salz isomorph. GORGEU (*Compt. rend.* **95**, (1882) 82).

	Mit $4H_2O$	Mit $5H_2O$	GORGEU.
Na_2O	10.60	10.20	10.50
MnO	36.30	32.20	35.30
SO_3	40.90	39.70	39.80
H_2O	12.20	14.90	14.40 (Diff.)
$Na_2SO_4,3MnO,2SO_3,4$(od. 5)H_2O	100.00	100.00	100.00

b) $Na_2SO_4,MnSO_4$. — Glüht man das bei Bereitung von Chlor aus Braunstein, NaCl und H_2SO_4 zurückbleibende Gemisch, löst in W. und engt ein, so schießt Na_2SO_4 an; die abgegossene Mutterlauge liefert nach einjährigem Stehen an einem kühlen Orte Kristalle des Salzes β), die hiervon abgegossene Mutterlauge bei längerem Stehen Kristalle des Salzes α). GEIGER (*Mag. Pharm.* **11**, 27).

α) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Kristallisiert beim Abkühlen der Lsg., nicht unter 36.5°, ARROT (*Phil. Mag.* **24**, 502; *Berz. J. B.* **25**, 261), bei 40 bis 50°. — Kristallform nicht mit Sicherheit bestimmt. MARIGNAC (*Ann. Min.* [5] **9**, (1856) 22).

			MARIGNAC.
Na_2O	62	18.89	
MnO	71	21.61	21.88
$2SO_3$	160	48.57	
$2H_2O$	36	10.93	11.26
$Na_2SO_4,MnSO_4,2H_2O$	329	100.00	

Oder:			GEIGER.
Na_2SO_4	142	43.17	42.00
$MnSO_4$	151	45.90	44.17
$2H_2O$	36	10.93	10.83
$Na_2SO_4,MnSO_4,2H_2O$	329	100.00	97.00

β) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Kristallisiert bei freiwilligem Verdunsten bei gewöhnlicher Temp. MARIGNAC. — Durchsichtige, blaß rosenrote, Kristalle. Monoklin. a : b : c = 1.344 : 1 : 1.336; β = 99°18'. Beobachtete Formen: a{100}, b{010}, c{001}, p{110}, n{120}, γ{210}, q{012}, r'{$\bar{1}$01}, o{112}, w{$\bar{1}$12}. (110) : (010) = *37°1'; (001) : (120) = *84°25'; (001) : ($\bar{1}$01) = *49°27'; (112) : (1$\bar{1}$2) = 58°6'; ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 64°36'; (012) : (0$\bar{1}$2) = 66°48'. SCACCHI (*Prod. chim. crist. Napoli* 1867). RAMMELSBERG (*Handb.* I, 1881, 459). MARIGNAC (*Ann. Min.* [5] **9**, (1856) 21). Rötet schwach Lackmus, schmeckt anfangs kühlend, bitterlich, dann unangenehm scharf metallisch. Verwittert an warmer Luft mit Ausnahme der eingesprengten Kristalle von α). Knistert schwach beim Erhitzen, bläht sich auf, wird weiß und schwammig

und schmilzt dann in schwacher Rotglut zu einer weißgrauen, noch völlig in W. lösl. Masse. Nach zu starkem Glühen hinterbleibt etwas Mn_3O_4. — Löst sich in 1.2 T. sd. W.; die Lsg. setzt beim Abkühlen in verschlossenen oder offenen Gefäßen auch beim Schütteln nichts ab; wird aber nach 24 Stunden ein Kristall desselben Salzes hineingebracht, so entsteht nach drei Stunden ein Kristallbrei, welcher beim Auspressen in Glaubersalzkristalle und in eine Mutterlauge zerfällt, die das $MnSO_4$ gelöst enthält. Geiger. Vgl. auch Arrot (a. a. O.). Zerfließt in feuchter Luft. Geiger.

			Marignac.	Geiger.
Na_2O	62	17.03		17.0
MnO	71	19.48	19.95	19.0
$2SO_3$	160	43.79		42.5
$4H_2O$	72	19.70	20.00	21.0
$Na_2SO_4,MnSO_4,4H_2O$	365	100.00		99.5

Geiger nahm 5 Mol. H_2O an.

G. *Natriummanganothiosulfat.* $2Na_2S_2O_3,MnS_2O_3,16H_2O$. — Man versetzt eine konz. Lsg. von $MnSO_4$ kalt mit dem gleichen Vol. der Lsg. von $Na_2S_2O_3$; auf Zusatz eines Gemisches von $^1/_3$ Ae. und $^2/_3$ A. fällt eine stahlblaue, ölige Flüssigkeit aus, die von der übrigen getrennt und mit abs. A. behandelt kristallisiert. Kleine, stahlblaue Kristalle, Jochum (*Dissert. Berlin* 1885, 42; *C.-B.* **1885**, 642). — Vortmann u. Padberg (*Ber.* **22**, (1889) 2641) erhielten das Salz nach der Vorschrift Jochum's nicht in stahlblauen Nädelchen, sondern als blaßrosa gefärbten Körper, bestätigten aber die von Jochum gefundene Zusammensetzung. In W. und verd. A. leicht lösl., in abs. A. unl. Zersetzt sich an der Luft unter Abscheidung von MnS, rascher bei 40°. Die Lsg. zerfällt beim Kochen; NH_3 oder KOH geben einen fleischfarbenen Nd. Jochum.

		Jochum.
2Na	11.93	11.94
Mn	7.13	7.50
$3S_2$	24.63	24.35
$3O_3$	18.48	
$16H_2O$	37.83	
$MnS_2O_3,2Na_2S_2O_3,16H_2O$	100.00	

H. *Natriummanganofluorid.* — Schwerlösl. in Wasser. Berzelius.

J. *Natriummanganifluorid.* $2NaFl,MnFl_3$. — Man löst reines Mn_2O_3 in HFl und filtriert in eine konz. Lsg. von NaFl hinein. Ev. ist bis zu oberflächlicher Kristallbildung abzudampfen. Zur Entfernung von beigemischtem NaFl ist das sich ausscheidende Salzgemenge mehrfach mit HFl-haltigem W. zu erhitzen, wobei sich das Doppelsalz so lange nicht löst, als noch ein Ueberschuß von NaFl vorhanden ist. — Schwerer lösl. als das analoge K- und NH_4-Salz. Unter dem Mikroskop rektanguläre Tafeln, bisweilen mit abgestumpften Ecken; Rkk. ähnlich denen des K- und (NH_4)-Salzes (vgl. S. 353 und 298). Christensen (*J. prakt. Chem.* [2] **35**, (1887) 167). Schmilzt leicht beim Erhitzen und verliert dabei dauernd seine rote Farbe. Nicklès. Letzterer hatte das Salz für eine Verbindung des $MnFl_4$ gehalten.

		Christensen.	
2Na	23.47	23.77	
Mn	28.10	28.20	28.13
5Fl	48.44	48.50	
$MnFl_3,2NaFl$	100.01	100.47	

K. *Natriummanganiperjodat.* Na_2O,Mn_2O_3,J_2O_7. — Darstellung und Eigenschaften völlig analog denen des K-Salzes (S. 356) und der freien Säure (S. 310). Price (*Am. Chem. J.* **30**, (1903) 182).

	Berechnet.		PRICE. Gefunden.	
Na	7.85	9.40	7.78	5.82
Mn	18.77	18.41	18.43	16.73
J	43.34		42.93	40.90
act. O	24.57	24.55	24.59	22.24

L. *Natriummanganoorthophosphat.* a) $NaMnPO_4$. — Man verschmilzt $Na_4P_2O_7$ mit mehr MnO, als zur Darstellung von $2Na_2O,MnO,P_2O_5$ erforderlich ist. — Entsteht auch bei Anwendung von Na_3PO_4 oder $NaPO_3$, besonders gut bei Gegenwart von NaCl. Rhombische Prismen, isomorph mit dem Zn- und Cd-Salz. D[20]. 3.1. OUVRARD. (*Ann. Chim. Phys.* [6] **16**, (1889) 315).

		OUVRARD	
Na_2O	17.92	17.58	17.88
MnO	41.04	40.10	40.86
P_2O_5	41.04	40.10	40.86
$Na_2O,2MnO,P_2O_5$	100.00	99.78	99.60

b) $Na_4Mn(PO_4)_2$. — Man schmilzt überschüssiges $Na_4P_2O_7$ mit MnO. Dendriten, die sich in zwei aufeinander senkrechten Richtungen entwickeln. D[20]. 2.7. OUVRARD.

	Berechnet.	OUVRARD. Gefunden.	
MnO	20 82	20.60	20.72
P_2O_5	42.24	42.14	41.94

c) $2(Na_2HPO_4),Mn_3(PO_4)_2,7H_2O$. — (Mn teilweise vertreten durch Ca, Mg, Fe, Ni.) — Bildet sich bei der technischen Darstellung von Na_2HPO_4. Wenn die durch Auslaugen von Phosphaten mit H_2SO_4 gewonnene, von As befreite H_3PO_4 in der Siedehitze mit Soda bis zur schwach alkalischen Rk. zwecks Abscheidung der Fe-, Al-, Mn- und Ca-Phosphate neutralisiert wird, setzen sich an den eisernen Röhren, welche die Pumpe mit der Filterpresse verbinden, sowie in den Ventilen blaue, kristallinische Krusten ab, bestehend aus einem stängeligen Aggregat intensiv himmelblauer, säulenförmiger, Individuen, nach ihrer Spaltbarkeit monoklin, sehr spröde; Härte 4. Ll. in SS. Einer sd. Lsg. von Na_2HPO_4 oder sd. W. gut widerstehend. Die blaue Färbung ist auf Gehalt an FeO zurückzuführen.

Na_2O	MnO	CaO	MgO	NiO	Fe_2O_3	P_2O_5	H_2O	Summe
17 81	15.90	0 21	5.38	Spur	2.19	38 04	19.94	99.47

COHEN (*Mitt. naturw. Ver. f. Neuvorpommern und Rügen* **28**, 1; *C.-B.* **1896**, II, 904).

M. *Natriummanganopyrophosphat.* a) $2Na_4P_2O_7,3Mn_2P_2O_7,24H_2O$. — $Mn_2P_2O_7$ nimmt bei längerer Berührung oder bei schwachem Erwärmen $Na_4P_2O_7$ auf und wird dabei kristallinisch. – Schmilzt beim Glühen und erstarrt bei schnellem Erkalten zu einem dunkelroten Glase, bei langsamem zu einer hellroten Kristallmasse; ein Gewichtsunterschied ist dabei nicht wahrnehmbar. — In W. swl. PAHL (*Oefvers. af. Sv. Vet. Akad. Förh.* **1873**, Nr. 7).

	Wasserfrei.		PAHL. α.	β.
$4Na_2O$	248	17.92	18.69	
6MnO	426	30 78	30.85	31.54
$5P_2O_5$	710	51 30	52 28	51.89
$2Na_4P_2O_7,3Mn_2P_2O_7$	1384	100.00	101.82	

Das wasserhaltige Salz enthielt 22.93 bis 23.21 H_2O ($24H_2O = 23.79$). α) war in der Kälte, β) in der Wärme dargestellt. PAHL

b) $Na_2MnP_2O_7$. α) *Wasserfrei.* — Gegen *Phosphorsalz* verhalten sich Manganverbindungen ähnlich wie gegen Borax (S. 374), nur ist das Glas heller und läßt sich in der inneren Flamme leichter entfärben. KNO_3 erteilt dem entfärbten Glase sogleich wieder seine Farbe. BERZELIUS. Vgl. auch BRAUN (*Z. anal. Chem.* **6**, 73; *J. B.* **1867**, 845). — 1. Entsteht beim Schmelzen von Phosphorsalz mit überschüssigem MnO. WALLROTH (*Oefvers. K. Vetensk. Akad. Förh.* **1883**, Heft 3—4; *Ref. Ber.* **16**, (1883) 3059; *Bull. soc. chim.* [2] **39**, (1883) 316). — 2. Beim Schmelzen von $NaPO_3$ mit nicht überschüssigen Manganoxyden. — Ziemlich große, schiefe Prismen; D.[20] 2.9. OUVRARD (*Ann. Chim. Phys.* [6] **16**, (1889) 315).

β) *Mit 4.5 Mol. H_2O.* — Versetzt man $Na_4P_2O_7$ mit $MnSO_4$, solange sich der Nd. wieder löst, so bilden sich in 24 Stunden oder rascher beim Kochen Bündel von mikroskopischen Prismen. — Verhält sich beim Glühen wie a). — In W. swl. PAHL. Die ursprüngliche Lsg. wird nicht durch NH_3 oder durch $(NH_4)_2S$, auch nicht beim Stehen gefällt, H. ROSE (*Pogg.* **76**, (1849) 18); auch nicht durch $K_4Fe(CN)_6$, PAHL.

	Wasserfrei.		PAHL.	WALLROTH.	
$2Na_2O$	124	22.54			
$2MnO$	142	25.82	25.83	25.88	26.44
$2P_2O_5$	284	51.64		52.82	
$Mn_2P_2O_7,Na_4P_2O_7$	550	100.00			

Das wasserhaltige Salz enthielt 21.41 bis 21.91 H_2O ($4.5H_2O = 22.75$). PAHL.

N. *Natriummanganometaphosphat.* a) $NaMn(PO_3)_3$. — Man trägt ein Gemisch von 2 g Manganiorthophosphat, 3 g H_3PO_4 und 10 g Phosphorsalz in ganz kleinen Anteilen in einen auf dunkle Rotglut erhitzten Platintiegel ein, wobei jedesmal heftiges Aufbrausen stattfindet, und glüht dann, bis die M. farblos wird, stellt die Schmelze mit W. hin und wäscht das sich nicht lösende auf dem Filter aus. — Farblos, kristallinisch, unl. in W., sehr widerstandsfähig gegen verd. Säuren und Basen, ohne Farbe lösl. in konz. H_3PO_4 und konz. H_2SO_4. SCHJERNING (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 526).

		SCHJERNING.
Na_2O	9.84	9.85
MnO	22.54	22.46
P_2O_5	67.62	66.12
$NaMn(PO_3)_3$	100.00	98.43

b) *Natriummanganotrimetaphosphat.* — Kristallisiert weniger gut als das entsprechende Baryumsalz (vgl. Bd. II, 2). Wie dieses zu erhalten. FLEITMANN u. HENNEBERG.

Der Nd., welchen $MnSO_4$ in der Lsg. von Natriumhexametaphosphat erzeugt, löst sich in überschüssigem Natriumsalze. Aus der Lsg. fällt Ammoniumsulfid MnS. ROSE.

c) $Na_2Mn_3(PO_3)_8$. (*Natriummanganooktometaphosphat.*) — Man schmilzt ein Gramm-Mol. eines Manganosalzes mit einem Gramm-Mol. $NaNH_4HPO_4,4H_2O$ zusammen und läßt die Schmelze unter starkem Rühren erstarren. — Schöne Kristalle des regulären Systems, häufig zu Rosetten gruppiert; zeigen meist Risse in der Richtung der kristallographischen Achsen, und trotz ihrer Zugehörigkeit zum regulären System, infolge der in ihnen herrschenden Spannung, deutliche Doppelbrechung. Weiße Würfel mit einem Stich ins rosa. — Unl. in Säuren außer in konz. H_2SO_4. Wird selbst bei wochenlangem Behandeln mit K_2S kaum angegriffen. TAMMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 469).

		TAMMANN.
Na_2O	7.36	8.19
MnO	25.25	26.96
P_2O_5	67.39	65.79
$Mn_3Na_2(PO_3)_8$	100.00	100.94

O. *Trinatriummanganotriphosphat.* a) $Na_3MnP_3O_{10},12H_2O$. — Man versetzt eine Lsg. von 0.37 g krist. $MnSO_4$ mit einer Lsg. von 1 g Natriumtriphosphat (Bd. II, 1, S. 400). Nach etwa fünf Minuten beginnt die Abscheidung, die nach einer Stunde beendet ist. — Feine Prismen mit rechtwinkliger Begrenzung, nach dem Trocknen schneeweißes, wolliges Konglomerat von Kristallen. In W. wl., beim Verdunsten daraus makroskopische Kristalle. Bläht sich beim Entwässern stark auf, verliert erst bei Rotglut sein Kristallwasser und schmilzt schließlich zu einem farblosen Glase, das erst nach längerem Erhitzen und Abkühlen Violettfärbung zeigt. Das geschmolzene Salz ist ll. in H_2SO_4. STANGE (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 454).

			Stange.	
Na_2O	15.71			15.48
MnO	11.97	11.81	11.69	11.87
P_2O_5	35.91	35.35	36.22	35.92
H_2O	36.41	36.58	36.49	36.43
$MnNa_3P_3O_{10},12H_2O$	100.00			99.70

b) $NaMn_2P_3O_{10}$ (?) — Ist vielleicht die Zusammensetzung des amorphen Nd., welcher statt a) bei Anwendung eines Ueberschusses von $MnSO_4$ entsteht. Stange.

P. *Natriummanganipyrophosphat.* $NaMnP_2O_7,5H_2O$. [$Na_2O,Mn_2O_3,2P_2O_5$]. — 1. Eine Lsg. von Manganiacetat in Eisessig wird mit einer ziemlich gesättigten Lsg. von $Na_4P_2O_7$ gemischt, wobei sie eine rote Farbe annimmt und nach einiger Zeit ein kristallinisches Salz abscheidet. — Kocht man, so wird als Nebenprod. auch ein bräunliches Salz ausgeschieden. — 2. Bequemer filtriert man direkt die dunkle Lsg., welche durch Zusatz von konz. HCl zu geglühtem Mn_2O_3 entsteht, in überschüssiges $Na_4P_2O_7$ hinein, am besten unter Zusatz von etwas Natriumacetat, da das Vorhandensein freier HCl das Auskristallisieren des Salzes beeinträchtigt. Das sich bei gewöhnlicher Temp. ausscheidende Salz wird mit schwach essigsäurehaltigem W. ausgewaschen. — Rötliches Kristallpulver, das sehr leicht W. verliert. In konz. HCl mit dunkler Farbe lösl., die Lsg. entwickelt beim Erhitzen Cl. Konz. HNO_3 zerlegt beim Erhitzen in MnO_2 und Manganosalz. Konz. H_2SO_4 löst bei schwachem Erhitzen mit violetter Farbe. Christensen (*J. prakt. Chem.* [2] **28**, (1883) 24).

	Berechnet.	Christensen. Gefunden.	
Na	6.72	6.74	—
Mn	16.08	15.96	16.15
P_2O_5	41.52	41.32	—
O	2.34	2.32	—

Q. *Ammoniumnatriummanganopyrophosphat.* $NH_4NaMnP_2O_7,3H_2O$. — 1. Versetzt man eine Lsg. von $MnSO_4$ mit einer solchen von $Na_4P_2O_7$, so fällt anfangs $Mn_2P_2O_7$ aus, das sich im Ueberschuß von $Na_4P_2O_7$ wieder löst. Aus dieser Lsg. fällt $(NH_4)_2S$ keinen Nd.; erst bei längerem Stehen oder beim Erwärmen scheidet sich $NH_4NaMnP_2O_7$ in weißen Kristallen ab. Buchner (*Arch. Pharm.* [3] **21**, (1883) 116). — 2. Man fällt aus $MnSO_4$ mittels $(NH_4)_2S$ und NH_3 Mangansulfid, welches man durch Zusatz von $Na_4P_2O_7$ zu einer fast farblosen Flüssigkeit löst. Diese setzt nach einiger Zeit $NH_4NaMnP_2O_7$ ab; sie wird nicht durch Na_2CO_3 gefällt, KOH fällt $Mn(OH)_2$ aus. Buchner. — 3. Setzt man zu der Lsg. von violettem Manganiphosphat in Natriumpyrophosphat $(NH_4)_2S$, so erhält man eine gelbe Lsg., die nach längerem Stehen, schneller beim Erwärmen $NH_4NaMnP_2O_7$ absetzt. Buchner. — 4. Versetzt man eine Lsg. von $Na_4P_2O_7$ in der Wärme mit $MnSO_4$ und freiem NH_3, so entsteht ein flockiger Nd., der sich schnell in ein gelblichweißes Kristallmehl verwandelt, welches mit ausgekochtem W. gewaschen wird. — Luftbeständig. Entwickelt beim Erhitzen W. und NH_3 und hinterläßt eine grauweiße, kleisterartig geschmolzene M., deren Lsg. Lackmus rötet. Konz. KOH entwickelt NH_3. Konz. HNO_3 scheidet beim Kochen Mangandioxyd[hydrat] aus und liefert dann beim Abdampfen rote Säulen [von einem Manganisalz? Gmelin]. Löst sich nicht in W. oder A., leicht in selbst verd. Säuren. Otto (*J. prakt. Chem.* **2**, (1834) 418).

			Otto.
$2NH_3$	34	5.25	4.90
Na_2O	62	9.57	7.90
2MnO	142	21.91	22.37
$2P_2O_5$	284	43.83	44.37
$7H_2O$	126	19.44	20.46
$NH_4NaMnP_2O_7,3H_2O$?	648	100.00	100.00

R. *Natrium, Mangan und Bor.* — Braunstein und andere Manganverbindungen lösen sich in schmelzendem *Borax* in der äußeren Lötrohrflamme zu einem dunkel amethystroten Glase, welches in der inneren Flamme farblos wird. BERZELIUS. 0.01 mg in 100 mg Borax bilden ein deutlich gefärbtes, 0.1 ein dunkles, 0.2 ein fast undurchsichtiges Glas. KÖNIG (*Proc. Amer. Phil. Soc.* **18**; *Berg- u. Hüttenm. Ztg.* **38**, 97).

S. *Natriummanganooxalat.* — Eine heiß bereitete Lsg. von MnC_2O_4 in $Na_2C_2O_4$ scheidet Kristallkrusten von wechselnder Zusammensetzung aus. Eine erste Kristallisation enthielt 37.05 Na_2O, 5.22 MnO; eine zweite 32.31 Na_2O, 11.56 MnO. Ber. für $3Na_2C_2O_4$, MnC_2O_4, $3H_2O$: 31.0 Na_2O, 12.0 MnO. SOUCHAY u. LENSSEN (*Ann.* **102**, (1857) 49).

T. *Natriummanganioxalat.* — Man löst Manganiacetat in einer Lsg. von Oxalsäure bei gewöhnlicher Temp. und tröpfelt eine Lsg. von Natriumacetat hinzu. Die erhaltene rote Lsg. gibt auf Zusatz von Alkohol schöne, rote, tafelförmige Kristalle, welche jedoch mit $Na_2C_2O_4$ untermischt sind. CHRISTENSEN (*Z. anorg. Chem.* **27**, (1901) 327).

U. *Natriummanganocyanid.* a) $NaMn(CN)_3$. — Durch Zersetzung von b) wie das analoge K-Salz (S. 359). DESCAMPS.

b) $Na_4Mn(CN)_6,8H_2O$ (*analog dem Ferrocyannatrium*). — Darstellung analog der des K-Salzes (S. 360). Dunkelblau, ll. in W., unl. in A., leicht veränderlich und dem K-Salz völlig entsprechend. EATON u. FITTIG (*Ann.* **145**, (1868) 167); DESCAMPS (*Ann. Chim. Phys.* [5] **24**, (1881) 187). Bei Kristallisation durch Abkühlung in großen, durchsichtigen, prachtvoll ausgebildeten Oktaedern von amethystroter Farbe, bei Fällung der Lsg. durch A. bis zur bleibenden Trübung in langen Spießen kristallisierend. Noch rascher verwitternd als das K-Salz; wird dabei blauviolett und verliert seine Durchsichtigkeit. Ll. in k. W. zu einer klaren, schwach gelben Lsg., welche allmählich einen Nd. von $NaMn(CN)_3$ absetzt. EATON u. FITTIG.

		Entwässert.	EATON u. FITTIG.		
4Na	92	30.36	30.50	30.61	30.55
Mn	55	18.15	17.99	17.81	17.72
6(CN)	156	51.49			
$Na_4Mn(CN)_6$	303	100.00			

		Wasserhaltig.	EATON u. FITTIG.	
$Na_4Mn(CN)_6$	313	67.78		
$8H_2O$	144	32.22	31.97	31.92
$Na_4Mn(CN)_6,8H_2O$	447	100.00		

V. *Natriummanganicyanid.* $Na_3Mn(CN)_6$, *mit 2 und 4 Mol.* H_2O (*analog dem Ferricyannatrium*). — Darst. genau wie die der analogen Kaliumverbindung (S. 361). Entweder Oktaeder, die in auffallendem Lichte beinahe schwarz, in durchfallendem blaßviolett sind und 4 Mol. W. enthalten, oder rote Prismen, die dem roten Kaliumsalz sehr ähnlich sind und 2 Mol. W. enthalten. Beide Arten gehen beim Umkristallisieren leicht in einander über und lassen sich die Verhältnisse, unter denen das eine oder andere entsteht, nicht präzisieren. EATON u. FITTIG (*Ann.* **145**, (1868) 168).

		bei 100° getrocknet.	EATON u. FITTIG.
3Na	69	24.64	24.83
Mn	55	19.64	19.44
6(CN)	156	55.72	
$Na_3Mn(CN)_6$	280	100.00	

Die schwarzen Kristalle enthielten 21.16 H_2O, ber. für 4 Mol. 20.45; die roten enthielten 12.53 H_2O, ber. für $2H_2O$ 11.39. EATON u. FITTIG.

Mangan und Baryum.

A. *Baryummanganit.* a) BaO,MnO_2. — 1. Man erhitzt eine Mischung von 10 g $MnCl_2$ und 2 g $BaMnO_4$ vier Stunden lang in einem Platintiegel

(auf einem Ofen nach FORQUIGNON u. LECLERCQ mit dem Dispositiv Nr. 3 von FOUQUÉ u. LEVY) auf 1500 bis 1600°. — 2. Man erhitzt in überschüssigem $BaBr_2$ 3 g BaO und 1 g $MnCl_2$ vier Stunden lang mit Dispositiv Nr. 3 oder 100 Stunden auf dem Bunsenbrenner. Schwarze Blättchen oder Nadeln von starkem Glanz, ähnlich dem Silicium; durch sd. W. zu isolieren, schließlich durch sehr verd. Säure von $BaCO_3$ zu befreien. Ll. in HCl unter Cl-Entw., schwieriger in HNO_3. D. 5.85. ROUSSEAU u. SAGLIER (*Compt. rend.* **99**, (1884) 139); ROUSSEAU (*Compt. rend.* **102**, (1886) 427).

		ROUSSEAU u. SAGLIER	
BaO	63.70	63.50	63.21
MnO_2	36.30	36.16	36.20
BaO,MnO_2	100.00	99.66	99.41

	Berechn.	ROUSSEAU. Gefunden.
BaO	63.75	63.38
Mn	22.92	23.40

b) $BaO,2MnO_2$. — 1. Entsteht nach Darstellung 2. von a) beim Erhitzen auf nur 1000°, konnte jedoch so nicht rein erhalten werden. ROUSSEAU (*Compt. rend.* **102**, (1886) 427). — 2. Man erhitzt 15 Stunden lang $Ba(MnO_4)_2$ auf 320° unter sorgfältigem Abschluß der Luftfeuchtigkeit. Es bildet sich anfangs MnO_2 und $BaMnO_4$, sodann $BaO,2MnO_2$. Glänzende, schwarze Blättchen. ROUSSEAU (*Compt. rend.* **104**, (1887) 786).

c) $BaO,5MnO_2$. — Man erhitzt $KMnO_4$ mit wenig überschüssigem $BaCl_2$ auf Rotglut und zieht mit sd. W. das KCl und das überschüssige $BaCl_2$ aus. — Dunkelolivengrünes Pulver, Kristallblätter enthaltend; in HCl, weniger in HNO_3 lösl. RISLER (*Bull. soc. chim.* [2] **30**, (1878) 111). Siehe ferner III, 2, 259 und unter „Künstlich hergestellte Erdalkali- und Metallmanganite".

			RISLER.
Ba	137	23.30	23.3
5Mn	275	46.77	46.5
11O	176	29.93	
$BaO,5MnO_2$	588	100.00	

d) $BaO,7MnO_2$. — Man erhitzt $Ba(MnO_4)_2$ mehrere Stunden bei Luftzutritt auf 320°, pulvert die erhaltene M. fein, suspendiert sie in W. und fügt so lange HCl hinzu, als die Rk. gerade sauer bleibt. Sodann dekantiert man, wäscht mit sd. W. aus und trocknet. ROUSSEAU (*Compt. rend.* **104**, (1887) 788).

	Berechnet.	ROUSSEAU. Gefunden.	
BaO	20.07	19.80	19.56
Mn	50.52		50.04

B. $BaMn_9O_{18},3H_2O$. — Findet sich natürlich als Varvicit in strahlig angeordneten Kristallen von braunschwarzer Farbe und Bruch, Härte 1.5; D. 3.27. Solches von Austinville, Virginia, enthielt 68.86 MnO_2, 7.51 MnO, 14.42 BaO, 5.08 H_2O, 1.98 SiO_2, 2.23 Fe_2O_3 + Al_2O_3. WALKER (*Am. Chem. J.* **10**, 41; *J. B.* 1888, 595).

C. $Ba_3Mn_2O_8,H_2O$. (*Baryummanganitmanganat.*) — Aufzufassen als Ba(OH).O.MnO.Ba.O.MnO_2.O.Ba(OH). — Entsteht nach der Methode ROSENSTIEHLS zur Darstellung von $BaMnO_4$. (Vgl. S. 376 bei D.) Wahrscheinlich hat auch ROSENSTIEHL dies Produkt erhalten. Am besten verdampft man in einem Kolben eine Lsg. von $Ba(OH)_2$ bis zur pastenartigen Konsistenz, fügt dann etwa das fünffache vom Gewicht des trockenen $Ba(OH)_2$ an einer äquimolekularen Mischung von KNO_3 und $NaNO_3$ und schließlich nach gutem Durchmischen auf 1 Mol. BaO $^1/_4$ Mol. $KMnO_4$ hinzu. Man erhitzt dann im Luftbade, indem man den W.-Dampf durch einen trocknen Luftstrom vertreibt, längere Zeit auf 280°, bis die M. grün wird und die O-Entw. aufhört. Sodann läßt man erkalten, indem man durch Drehen des Gefäßes die M. auf den Wänden verteilt, und wäscht schließlich mit W. aus. — Man kann auch anstatt $KMnO_4$ Baryummanganat anwenden, oder Baryummanganat mit einem Ueberschuß von Barytwasser und etwas A. kochen. In letzterem Falle ist das Produkt weniger rein. AUGER u. BILLY (*Compt. rend.* **138**, (1904) 500).

		Auger u. Billy. Nach Abzug von beigemengtem $BaCO_3$.
BaO	68.8	70.8
MnO	21.3	19.9
act. O	7.2	6.98
H_2O	2.6	2.4 (Diff.)
$Ba_3Mn_2O_8,H_2O$	99.9	100.08

D. *Baryummanganat.* $BaMnO_4$ (vgl. aber C). — *Casseler Grün; Rosenstiehls Grün; Mangangrün.* — Braunstein, mit dem gleichen Gewicht an BaO heftig geglüht, liefert unter Absorption von O eine dunkelgrüne, nicht in W. lösl. Masse. Chevillot u. Edwards. Mit $BaCO_3$ dem heftigsten Gebläsefeuer ausgesetzt, liefert er eine kristallinische M., in deren Drusenräumen sich kleine, vierseitige Säulen zeigen. Abich (*Pogg.* **23**, (1831) 338). — 1. Durch Glühen von Braunstein mit $Ba(NO_3)_2$ und Auswaschen der M. mit sd. W. erhält man ein smaragdgrünes, in trocknem Zustande luftbeständiges Pulver. Forchhammer. Das aus 1 T. Braunstein und 2 T. $Ba(NO_3)_2$ erhaltene $BaMnO_4$ ist hellgrün. Fromherz. — Rosenstiehl (*J. Pharm.* [3] **46**, 344; *J. B.* **1864**, 822) glüht ein inniges, vorher befeuchtetes Gemenge von 1 T. Braunstein, 4 T. $Ba(NO_3)_2$ und 6 bis 8 T. $Ba(OH)_2$ schwach, wäscht mit wenig sd., dann mit k. W. und erhält $3BaO,2MnO_3$ als smaragdgrünes, aus mikroskopischen sechsseitigen Tafeln bestehendes Pulver, in feuchtem Zustande leicht an der Luft zersetzbar, in trocknem beständig. Vgl. auch Schad (*Bull. soc. chim.* [2] **5**, 477; *J. B.* **1866**, 908). — 2. Löst man $Ba(OH)_2$ in schmelzendem $KClO_3$, fügt dann feines Braunsteinpulver [künstliches, reines Mangandioxyd, Šafařik (*Ber. Wien. Akad.* **47**, (1863) 256)] hinzu [erhitzt bis zur Zersetzung des $KClO_3$, Šafařik], und kocht die gepulverte M. mit W. aus, so hinterbleibt $BaMnO_4$ als schön grünes Pulver. Wöhler (*Pogg.* **27**, (1832) 628). Das matt grasgrüne Pulver wird mit verd. Säure, dann mit W. gewaschen, getrocknet und schwach geglüht. D^{23}. 4.85. Bei einer Bereitung entstanden zentimeterlange Nadeln, die jedoch beim Waschen zerfielen. Šafařik. — 3. Zehn T. aus $KMnO_4$ durch $BaCl_2$ gefälltes ausgewaschenes und bei 100° getrocknetes $Ba(MnO_4)_2$ mit 2 T. krist. $Ba(OH)_2$ gemengt und erhitzt, werden anfangs farblos, dann prächtig grün, endlich schön blaugrün und zuweilen fast smalteblau. Bei Zusatz schwacher Säuren wird das Pulver zuerst grün, dann allmählich zersetzt. Fleischer (*Arch. Pharm.* [3] **3**, 300; *C.-B.* **1873**, 737). — 4. Man glüht Braunstein mit 91 % MnO_2 mit der dreifachen Menge Ba_2O_2, oder $MnCO_3$ mit der 2 bis 2 ½-fachen Menge Ba_2O_2. Donath (*Dingl.* **263**, 246; *J. B.* **1887**, 2558). Oder man erhitzt $Ba(OH)_2$ mit $NaNO_3$ und MnO_2, wobei als Nebenprod. $NaNO_2$ gewonnen wird: $Ba(OH)_2 + MnO_2 + NaNO_3 = NaNO_2 + BaMnO_4 + H_2O$. Huggenberg (*D. R.-P.* 43690, *Ber.* **21**, (1888) 490). Man wendet dabei zweckmäßig einen Ueberschuß von $NaNO_3$ an, um die Schmelze nicht dickflüssig zu machen und laugt mit W. aus. — Unl. in W., leicht zersetzlich durch konz. H_2SO_4 und durch K_2CO_3, welches Permanganat bildet. — 5. Barytwasser, mit $KMnO_4$, dann mit KJ versetzt, liefert einen schön grünen Nd. von $BaMnO_4$. Lindner (*Zeitschr. Chem.* **1869**, 242; *J. B.* **1869**, 262). — 6. Aus der Lsg. von K_2MnO_4 scheidet $BaCl_2$ bei Siedehitze einen starken körnigen, nicht kristallinischen, violettblauen Nd. von $BaMnO_4$ aus, leicht zu waschen. Die Farbe desselben verblaßt beim Trocknen mit zunehmender Temp., bei dunkelster Rotglut ist sie fast weiß mit einem Stich ins Graublaue. An der Luft stärker erhitzt wird es zuerst grün, dann schön grünblau, schließlich in hoher Hitze durch Reduktion der Mangansäure schmutzig graubraun. Fleischer. Böttger (*Polyt. Notizbl.* **30**, 240; *C.-B.* **1875**, 568) glüht den kalt gefällten, violetten, getrockneten Nd. schwach mit ½ bis 1 T. $Ba(OH)_2$ unter Umrühren in einem mehr flachen als hohen Kupfer- oder Messinggefäß, bis das Gemisch rein grün geworden, zerreibt und zieht überschüssiges $Ba(OH)_2$ mit kaltem W. aus. — 7. Wird eine Lsg. von $HMnO_4$ mit überschüssigem Barytwasser versetzt, so fällt bald ein blaugrünes Pulver aus. Fromherz. Fügt man zu einer Lsg. von $Ba(MnO_4)_2$

Barytwasser und läßt das Gemisch in einem halb damit gefüllten Glase stehen, so scheiden sich an der Oberfläche grüne, unlösliche Kristalle von $BaMnO_4$ aus. MITSCHERLICH. ASCHOFF. — Baryummanganat kann infolge seiner Oxydationskraft zum Bleichen von Flüssigkeiten dienen; das Reduktionsprodukt BaO,MnO_2 geht durch Glühen an der Luft wieder in Manganat über. KASSNER (*D. R.-P.* 31666).

Analysen und ausführliche Diskussion der Analysenresultate: KASSNER u. KELLER (*Arch. Pharm.* **239**, (1901) 473). Ist jedenfalls wasserwärmer, als der Formel $BaMnO_4,H_2O$ entspricht, welche JOLLES (*Z. f. Naturw.* [4] **5**, 423) aufgestellt hatte.

E. *Baryumpermanganat.* $Ba(MnO_4)_2$. — $KMnO_4$ reagiert mit einer Lsg. von $BaCl_2$ nicht. MITSCHERLICH. Bei anhaltendem Kochen entsteht allmählich ein rotvioletter Nd., während die Lsg. noch stark violett gefärbt bleibt. Der Nd. kann mit W. gewaschen und bei 100° getrocknet werden; bei weiterem allmählichen Erbitzen verblaßt die Farbe, dann zersetzt sich das Salz und wird graubraun, nicht zuerst grün (vgl. D). Mit etwa 20% $Ba(OH)_2$ gemengt liefert das Salz bei Rotglut eine blaugrüne Masse. FLEISCHER. — Eine Lsg. von $KMnO_4$ gibt mit Barytwasser ein violettes Gemisch, dann unter völliger Entfärbung der Flüssigkeit einen blauen Nd., der beim Waschen und Trocknen seine Farbe behält, und bei der Zersetzung durch verd. H_2SO_4 unter Abscheidung von Mangandioxydhydrat [und $BaSO_4$] eine Lsg. von $HMnO_4$ liefert. Die blaue Farbe scheint auf ein Gemisch von $BaMnO_4$ und $Ba(MnO_4)_2$ zu deuten. GMELIN. Die mit Barytwasser gemischte Lsg. von $KMnO_4$ gibt bei längerem Stehen mikroskopische Kristalle von $BaMnO_4$. ASCHOFF. — 1. Man zersetzt in W. verteiltes $BaMnO_4$ durch CO_2, filtriert und dampft zur Kristallisation ab. FROMHERZ. WÖHLER. MITSCHERLICH. Dies Verfahren ist mit großen Schwierigkeiten verbunden. Die Zerlegung findet langsam und unvollkommen statt, auch wenn man das durch Fällung des K_2MnO_4 mit $BaCl_2$ erhaltene Salz anwendet; auch ist CO_2 nicht ohne Wirkung auf das gebildete $Ba(MnO_4)_2$. ASCHOFF. BÖTTGER (*J. prakt. Chem.* **90**, 156; *J. B.* **1863**, 229) verteilt das gefällte $BaMnO_4$ in siedend heißem W. und behandelt so oft mit CO_2 als sich noch eine purpurfarbene Lsg. von $Ba(MnO_4)_2$ bildet, filtriert letztere durch Schießbaumwolle und verdunstet über konz. H_2SO_4. — 2. Sehr gute Resultate liefert jedoch die folgende Methode: man löst 100 g $KMnO_4$ mit etwas mehr als der äquivalenten Menge $Ba(NO_3)_2$ in $1^1/_2$ l sd. W. und trägt in die Lsg. $Ba(OH)_2$ in Anteilen von etwa 20 g ein. Unter starker O-Entw. erfolgt Reduktion zu sich absetzendem $BaMnO_4$, nach deren Beendigung noch 20 g $Ba(OH)_2$ zugesetzt und einige Stunden unter Ersatz des verdampfenden W. erwärmt wird, bis die Flüssigkeit völlig farblos ist. Dieselbe wird dann abgegossen, der Nd. in ein großes Becherglas gebracht, und fünfmal mit je 5 l sd. W. ausgewaschen, darauf abgesaugt, noch zehnmal mit sd. W. gewaschen mit 1 l W. aufgeschwemmt und dann zehn Stunden lang in die Flüssigkeit ein Strom von CO_2 und überhitztem Wasserdampf eingeleitet. Schließlich werden einige Beimengungen durch Filtration beseitigt. MUTHMANN (*Ber.* **26**, (1893) 1016). — 3. Man fügt zu der k. gesättigten Lsg. von 100 g $KMnO_4$, 300 bis 400 g konz. H_2SiFl_6, filtriert nach einigen Stunden durch Asbest und sättigt mit Baryt-Milch, wobei sich $Ba(OH)_2$ anfangs löst, bald aber als $BaSiFl_6$ ausfällt. Nach Absättigung rührt man noch $^1/_4$ Stunde, läßt dann absitzen, dekantiert, wäscht mit W. nach und dampft die gesammelten Flüssigkeiten ein, bis eine herausgenommene Probe beim Erkalten erstarrt. Besser dampft man ganz zur Trockne, nimmt mit wenig heißem W. auf und läßt nach dem Filtrieren kristallisieren. ROUSSEAU u. BRUNEAU (*Compt. rend.* 98, (1884) 229; *Bull. soc. chim.* [2] **41**, 246). — 4. Aus $AgMnO_4$ und der berechneten Menge $BaCl_2$. ASCHOFF. — Fast schwarze, luftbeständige Nadeln des rhombischen Systems, völlig isomorph mit wasserfreiem Na_2SO_4 und Na_2SeO_4 (II, 1, 323 u. II, 1, 350), sowie mit den entsprechenden Silbersalzen (vgl. Bd. IV, 2). MITCSHERLICH. Die rote Lsg. gibt mit wenig Barytwasser [vgl. D. (7)] eine violette Flüssigkeit, welche nach einiger Zeit nicht mehr alkal. reagiert und beim Abdampfen, selbst unter 50°, grünes $BaMnO_4$ abscheidet. FROMHERZ.

Leitfähigkeit in wss. Lsg.:

$^1/_2$ $Ba(MnO_4)_2$	v	32	64	128	256	512	1024
	μ	87.62	93.80	98.60	101.3	105.5	107.3

FRANKE (*Z. physik. Chem.* **16**, (1895) 476). — Ueber Einw. von H_2O_2 vgl. Allgemeines über Permanganate S. 268 unten.

		Aschoff (Mittel).			Rousseau u. Bruneau.	
BaO	153	40.8	40.75	Ba	36.53	36.52
Mn_2O_7	222	59.2	58.89	Mn	29.33	29.74
$Ba(MnO_4)_2$	375	100.0	99.64			

F. $Ba(JO_3)_2,Mn(JO_3)_4$. — 1 Mol. MnO_2,aq. wird mit 4 Mol. HJO_3 und 1 Mol. feingepulvertem $Ba(JO_3)_2$ versetzt und mehrere Tage bei 90 bis 95° digeriert. Das sich allmählich am Boden absetzende kristallinische Pulver wird durch Schlämmen gereinigt, enthält jedoch immer noch $Ba(JO_3)_2$ beigemischt. Sehr gut ausgebildete, mikroskopische Kristalle, ähnlich dem K- und NH_4-Salz. BERG (*Compt. rend.* **128**ᵃ, (1899) 675).

G. *Baryummanganioxalat.* — Scheidet sich auf Zusatz von $BaCl_2$ zu der kalt bereiteten Lsg. des analogen K-Salzes (S. 358) aus. Dunkelrot, schuppig kristallinisch, schwer lösl. KEHRMANN (*Ber.* **20**, (1887) 1596).

H. *Baryummanganocyanid.* a) $Ba(CN)_2,2Mn(CN)_2$. [$BaMn_2(CN)_6$]. — 1. Durch Zersetzung von b) mit W. — 2. Durch Fällen eines Manganosalzes mit $Ba(CN)_2$. — Grünlich, nur in trockenem Zustande haltbar, ll. in $Ba(CN)_2$, damit in b) übergehend. DESCAMPS (*Ann. Chim. Phys.* [5] **24**, (1881) 189).

		Berechnet.	Gefunden. Descamps.
1.113 g Sbst. gab:	$BaSO_4$	0.643	0.639
	Mn_3O_4	0.421	0.413
1.619 g Sbst. gab:	C	0.289	0.282

b) $2Ba(CN)_2,Mn(CN)_2$. [$Ba_2Mn(CN)_6$] (*analog dem Ferrocyanbaryum*). — 1. Aus der heißen Lsg. von Manganoacetat nach dem Versetzen mit überschüssigem $Ba(CN)_2$ und Erkaltenlassen. EATON u. FITTIG (*Ann.* **145**, (1868) 171). — 2. Man behandelt in gelinder Wärme $MnCO_3$ oder $Mn(OH)_2$, besser jedoch $Mn(CN)_2$, mit einer konz. Lsg. von $Ba(CN)_2$, filtriert nach einer Viertelstunde, und verdunstet möglichst rasch im Vakuum. Die ausgeschiedenen Kristalle sind mit A. auszuwaschen und ihrer Veränderlichkeit halber unter A. aufzubewahren. — Tiefblaue, durchsichtige Kristalle. DESCAMPS (*Ann. Chim. Phys.* [5] **24**, (1881) 188); EATON u. FITTIG. — Enthält Kristallwasser, das über H_2SO_4 langsam, bei 100° rasch entweicht. EATON u. FITTIG. Lösl. in W., darin nur langsam zersetzlich, unl. in A., sich an der Luft zu Mn_2O_3 und Manganicyanid oxydierend. Wird von SS. unter Entw. von HCN zersetzt, gibt mit Cl Manganisalz; W. zersetzt allmählich unter Abscheidung von grünem $Ba(CN)_2,2Mn(CN)_2$. DESCAMPS.

		Getrocknet.	Eaton u. Fittig.
2Ba	274	56.50	56.80
Mn	55	11.34	11.09
6(CN)	156	32.16	
$Ba_2Mn(CN)_6$	485	100.00	

		Berechnet.	Gefunden. Descamps.
1.317 g Sbst. gab:	$BaSO_4$	1.265 g	1.273 g
	Mn_3O_4	0.207 g	0.203 g
1.533 g Sbst. gab:	C	0.227 g	0.223 g

c) *Doppelverbindung von b) mit KCN.* — Man löst a) in konz. KCN oder man löst $KMn(CN)_3$ in $Ba(CN)_2$ und verdampft die Lsg. — Kleine, bläuliche Kristalle, lösl. in W.; leicht veränderlich, unter A. unverändert aufzubewahren. DESCAMPS (*Ann. Chim. Phys.* [5] **24**, (1881) 189).

J. *Baryummanganicyanid.* $3Ba(CN)_2,2Mn(CN)_3$. $[Ba_3Mn_2(CN)_{12}]$ (*analog dem Ferricyanbaryum*). — Durch Verweilen von $Ba_3Mn(CN)_6$ in seiner Mutterlauge, schneller in der Hitze. Verdampft man die Lsg. von $Ba_3Mn(CN)_6$ auf dem Wasserbade, so hinterbleibt $Ba_3Mn_2(CN)_{12}$ in hellroten, kristallinischen Massen, ohne regelmäßige Kristallform. EATON u. FITTIG.

	Getr. über H_2SO_4.		EATON u. FITTIG.
3Ba	411	49.34	49.52
2Mn	110	13.21	13.11
12(CN)	312	37.45	
$Ba_3(Mn[CN]_6)_2$	833	100.00	

Mangan und Strontium.

A. *Strontiummanganit.* a) SrO,MnO_2. — Man erhitzt eine Mischung von 15 g $SrCl_2$ und 2 g SrO (wie bei BaO,MnO_2 S. 374) und trägt in die geschmolzene M. 1 g $MnCl_2$ ein. Es bildet sich am oberen Rande alsbald ein Ring von SrO,MnO_2. Entsteht auch bei 15-stündigem Erhitzen einer solchen Mischung, welche statt $MnCl_2$ Manganobromid enthält, auf dem Bunsenbrenner. ROUSSEAU (*Compt. rend.* **101**, (1885) 169; **102**, (1886) 426; auch **116**, (1893) 1062).

	Berechnet.	ROUSSEAU. Gefunden.	
SrO	53.47	54.21	53.57
Mn	29.54	28.95	29.63

b) $SrO,2MnO_2$. — Entsteht statt a) bei Tempp. zwischen 1000° und 1100°, z. B. wenn man die Mischung von a) 8 bis 10 Stunden lang derart erhitzt, daß sich der Tiegel 2 cm oberhalb des Schornsteins befindet. Feine, schwarze Nadeln. ROUSSEAU.

	Berechnet.	ROUSSEAU. Gefunden.
SrO	37.40	37.34
Mn	39.21	39.65

c) $SrO,5MnO_2$. — Wie das Baryumsalz zu erhalten. — Schwarzes Pulver, weniger gut kristallisiert als das Ca-Salz, wie dieses l. in HCl und HNO_3. RISLER. S. auch III, 2, 260.

			RISLER (Mittel).
Sr	87.5	16.25	15.98
5Mn	275	51.07	50.70
11O	176	32.68	
$SrO,5MnO_2$	538.4	100.00	

B. *Strontiummanganitmanganat.* $Sr_3Mn_2O_8,H_2O$. — Wird gewonnen: 1. analog dem entsprechenden Baryumsalz (vgl. S. 375). — Die früher als $SrMnO_4$ beschriebenen Substanzen sind wahrscheinlich hiermit identisch. AUGER u. BILLY (*Compt. rend.* **138**, (1904) 500). Dieselben wurden erhalten: 2. Durch starkes Glühen von Braunstein mit gleichviel SrO. Blaßgrüne, in W. unl. Masse. CHEVILLOT u. EDWARDS. — 3. Durch Glühen von 1 T. Braunstein mit 2 T. $Sr(NO_3)_2$. FROMHERZ.

C. *Strontiumpermanganat.* $Sr(MnO_4)_2$. — Aus $AgMnO_4$ und $SrCl_2$. Die Lsg. liefert beim Verdunsten über konz. H_2SO_4 keine deutlichen Kristalle, nur eine kristallinische Masse. ASCHOFF. — Zerfließlich. MITSCHERLICH. ASCHOFF. Die violette Lsg. wird durch eine überschüssige Lsg. von $Sr(OH)_2$ allmählich hellgrün. FROMHERZ.

Leitfähigkeit in wss. Lsg.:

$^1/_2Sr(MnO_4)_2$					
v	64	128	256	512	1024
μ	101.0	104.7	107.6	109.6	110.3

FRANKE (*Z. physik. Chem.* **16**, (1895) 475).

			Aschoff (Mittel).
SrO	103.5	26.04	25.99
Mn_2O_7	222	55.85	56.45
$4H_2O$	72	18.11	
$Sr(MnO_4)_2,4H_2O$	397.5	100.00	

D. *Strontiummanganocyanid.* a) $Sr(CN)_2,2Mn(CN)_2$. $[SrMn_2(CN)_6]$. — Völlig analog der entsprechenden Baryumverbindung (vgl. S. 378). Descamps.

		Berechnet.	Gefunden. Descamps.
1.203 g Sbst. gaben:	$SrSO_4$	0.624 g	0.619 g
	Mn_3O_4	0.519 g	0.511 g
0.704 g Sbst. gaben:	AgCN	1.601 g	1.589 g

b) $2Sr(CN)_2,Mn(CN)_2$. $[Sr_2Mn(CN)_6]$ (*analog dem Ferrocyanstrontium*). — Völlig analog der entsprechenden Baryumverbindung (vgl. S. 378). Descamps.

		Berechnet.	Gefunden. Descamps.
1.185 g Sbst. gaben:	$SrSO_4$	1.126 g	1.128 g
	Mn_3O_4	0.234 g	0.225 g
0.865 g Sbst. gaben:	AgCN	1.801 g	1.793 g

Mangan und Calcium.

A. *Legierung.* — Eine Legierung von Mn und Ca entsteht nach Warren (*Chem. News* **75**, 2; *J. B.* **1897**, 763 (vgl. dagegen bei Mn_3C, Moissan S. 326) durch Erhitzen von MnO mit CaC_2.

B. *Calciummanganit.* Bei der Reduktion des Mangans im Kalktiegel bildet sich mutmaßlich Calciummanganit. H. Deville (III, 2, 222). — a) $3CaO,MnO_2$ (?). — In einen mit Kalk ausgefütterten elektrischen Ofen bringt man in einem Kohletiegel Mn oder MnO und setzt dasselbe 12 bis 15 Minuten einem Strom von 300 Amp. und 60 Volt aus. Dasselbe verflüchtigt sich hierbei und kommt mit dem schmelzenden CaO in Berührung. — Gut kristallisierte M. von metallischem Aussehen. In HCl unter Cl-Entw. lösl., in k. HNO_3 kaum, in h. unter starker Gasentw. lösl. Die durch k. W. zersetzte M. gibt an eine wss. Lsg. von Zucker Mn und Ca ab, wobei sich die Lsg. dunkelrotbraun färbt; A. fällt aus ihr einen rosafarbenen Nd., SS. entfärben sie sofort. Cl und Br greifen das feste Prod. unter Rotglut mit Feuererscheinung an; es bildet sich $CaCl_2$ resp. $CaBr_2$. J wirkt weniger energisch. O, $KClO_3$, KNO_3 sind ohne Einw.; gasf. HCl ruft bereits unter Rotglut Erglühen hervor. Infolge der Unbeständigkeit des Prod. ist eine Reinigung auf chemischem Wege nicht möglich. Dasselbe enthielt 26.00 bis 27.05 % Mn und 61.64 bis 66.50 % CaO. Dufau (*Ann. Chim. Phys.* [7] **12**, (1897) 275).

b) $2CaO,MnO_2$. — Man erhitzt stundenlang (in einem Forquignon'schen Ofen mit Dispositiv Nr. 3) eine Mischung von $CaCl_2$ mit etwas CaO und $MnCl_2$ und läßt dabei den sich über der Schmelze bildenden Ring wieder in dieselbe hineinfallen. Braunrote Kriställchen. Rousseau (*Compt. rend.* **101**, (1885) 169).

	Berechnet.	Rousseau. Gefunden.
CaO	56.27	56.92
Mn	27.63	26.85

c) CaO,MnO_2. — Man schmilzt im offenen Pt-Tiegel 15 g $CaCl_2$ mit 3 bis 4 g frisch gefälltem $CaCO_3$ erst auf Dispositiv Nr. 2, dann auf Nr. 3, fügt 2 g $MnCl_2$ hinzu, bringt nach einer Stunde wieder auf Dispositiv Nr. 2, rührt die gebildete Kruste wieder in die Schmelze ein, erhitzt noch eine halbe Stunde und extrahiert dann mit kochendem W. — Kurze, glänzende, schwarze, irisierende Prismen. Ll. in rauch. HCl, unl. in verd. HNO_3. Rousseau (*Compt. rend.* **116**, (1893) 1061).

	Berechnet.	Rousseau. Gefunden.	
CaO	39.16	37.85	38.05
Mn	38.46	40.01	39.70

d) $CaO,2MnO_2$. — Man verfährt wie zur Darst. von b), nimmt aber das sich als Kruste über der Schmelze abscheidende CaO,MnO_2 von Zeit zu Zeit heraus und erhitzt nicht länger als eine halbe Stunde. Rousseau (*Compt. rend.* **101**, (1885) 169; **116**, (1893) 1061).

	Berechnet.	Rousseau. Gefunden.	
CaO	24.34	23.72	24.14
Mn	47.82	48.49	

e) $CaO,3MnO_2$. — Man verfährt wie bei d), erhitzt jedoch sechs Stunden lang nur auf einem Bunsenbrenner. Feine, schwarze Nadeln. Rousseau (*Compt. rend.* **102**, (1886) 425).

	Berechnet.	Rousseau. Gefunden.
CaO	17.66	18
Mn	52.05	51.9

f) $CaO,5MnO_2$. — Wie das Baryumsalz (S. 375) zu erhalten. — Schwarz, schön kristallinisch. Ll. in h. HCl, weniger in HNO_3. Risler. Siehe ferner III, 2, 255, 260 u. 261.

			Risler (Mittel)
Ca	40	8.15	7.5
5Mn	275	56.01	56.4
11O	176	35.84	
$CaO,5MnO_2$	491	100.00	

C. *Calciummanganat und Calciummanganitmanganat.* — CaO und $Ca(NO_3)_2$ liefern so wenig wie die Erdmetalloxyde beim Glühen mit Braunstein ein mangansaures Salz. Chevillot u. Edwards. Forchhammer. Fromherz. Dagegen will Delaurier (*Chem. N.* **20**, 240, 263; *J. B* **1869**, 1052) durch Erhitzen von Braunstein oder anderen Manganoxyden mit $Ca(OH)_2$ an der Luft noch leichter als mit Alkalihydroxyden $CaMnO_4$ erhalten haben. Dasselbe sei braun und gehe bei längerem Erhitzen an der Luft in schwarzes, leichter schmelzbares $Ca(MnO_4)_2$ über. Dies Manganat Delauriers besteht nach Auger u. Billy (*Compt. rend.* **138**, (1904) 500) nur aus einem Gemenge von CaO, MnO_2 und Calciummanganit. Diese erhielten ein Manganitmanganat der Zusammensetzung $Ca_3Mn_2O_8,H_2O$ in analoger Weise wie das entsprechende Baryumsalz (vgl. S. 375).

D. *Calciumpermanganat.* $Ca(MnO_4)_2$. — 1. Wie das Strontiumsalz darstellbar. Mitscherlich. Aschoff. — 2. Permanganate des Ca, sowie anderer Nichtalkalimetalle lassen sich darstellen, wenn man die Lsg. eines Alkalipermanganats oder -manganats zusammen mit einem Nichtalkalimetalloxyd oder -halogenid unter Benutzung eines Diaphragmas der anodischen Wrkg. des elektrischen Stromes aussetzt. Dabei entstehen gleichzeitig Alkalilauge, H und O bzw. Cl. Chem. Fabr. Griesheim-Elektron (*D. R.-P.* 145368 (1903)).

Leitfähigkeit in wss. Lsg.:

$^1/_2Ca(MnO_4)_2$					
v	64	128	256	512	1024
μ	97.21	101.4	104.9	108.8	111.7

Franke (*Z. physik. Chem.* **16**, (1895) 476).

			Aschoff (Mittel).
CaO	56	15.22	14.96
Mn_2O_7	222	60.33	59.57
$5H_2O$	90	24.45	
$Ca(MnO_4)_2,5H_2O$	368	100.00	

E. *Calciummanganophosphat.* — $R_3(PO_4)_2,2H_2O$, wo R = Mn u. Ca nebst etwas Fe u. Na_2. — Natürlich als *Fairfieldit.* D. 3.15. Brush u. Dana (*Z. Kryst.* 2, 529; *J. B.* **1878**. 1233).

F. *Calciummanganokarbonat.* — Der *Manganocalcit* kommt in aragonitähnlichen stengligen bis fasrigen Kristallaggregaten vor. Nach Krenner hat er rhomboedrische Spaltbarkeit, gehört also der Calcitreihe an. D. 3.037. Härte 4 bis 5. Glasglänzend,

fleischrot, durchscheinend. Enthält 18.8% $CaCO_3$, 67.5 bis 78 $MnCO_3$, 3.3 $FeCO_3$ und bis 10 $MgCO_3$. Siehe die Analysen von RAMMELSBERG (*Pogg.* **68**, (1846) 511); MISSOUDAKIS (*Jahrb. Min.* **1846**, 614). Auch bei DANA (*Syst.* 6. *Ed.* 278); KRENNER (*Z. Kryst.* **8**, 242; *J. B.* **1884**, 1931); WEIBULL (*Min. Mitth.* [2] **7**, 110; *J. B.* **1886**, 2249); KOVÁŘ (*Abhandl. böhm. Akad.* **1899**, Nr. 28; *Z. Kryst.* **34**, 704; *C.-B.* **1901**, II, 947). — Nach BREUSING (*N. Jahrb. Miner.* 13, Beilageband, 265; *C.-B.* **1900**, I, 1077), war BREITHAUPT's Manganocalcit nur ein Gemenge mehrerer Karbonate mit einem bis dahin unbekannten Mineral, dem Agnolith. $Mn_3H_2(SiO_3)_4,H_2O$, einem Zeolith. Er besitzt glasartigen Glanz, Härte 5, Farbe fleischrot bis rosa, D. 3.057 bis 3.067, und bildet rundliche Aggregate von radial-faseriger bis stengliger Textur. Ueber die Konstitution: S. Original.

	SiO_2	FeO	MnO	CaO	MgO	CO_2	H_2O	Summe.
BREUSING.	41.89	1.23	35.79	7.51	0.90	6.49	6.30	100.11

G. *Calciummanganocyanid.* a) $Ca(CN)_2,2Mn(CN)_2$. $[CaMn_2(CN)_6]$. — Versetzt man die Lsg. eines Manganosalzes mit einer konz. Lsg. von $Ca(CN)_2$, so trübt sich nach einigen Minuten die bis dahin klare Flüssigkeit plötzlich und scheidet einen grünen Nd. ab, der durch Dekantieren auszuwaschen ist. Er ist unl. in W. und A., ll. in einer konz. Lsg. von $Ca(CN)_2$, wobei er in b) übergeht. Mit W. oder an feuchter Luft zersetzlich wie das analoge K- oder Ba-Salz (vgl. S. 359 u. 378) zerfließlich, aber unter A. gut aufzubewahren. DESCAMPS (*Ann. Phys. Chim.* [5] **24**, (1881) 190).

		Berechnet.	Gefunden. DESCAMPS.
1.338 g Sbst. gaben:	Mn_3O_4	0.667 g	0.661 g
	$CaSO_4$	0.594 g	0.587 g
0.619 g Sbst. gaben:	AgCN	1.626 g	1.617 g

b) $2Ca(CN)_2,Mn(CN)_2$. $[Ca_2Mn(CN)_6]$ (*entsprechend dem Ferrocyancalcium*). — Durch Vermischen von Manganoacetat mit einem geringen Ueberschuß von $Ca(CN)_2$ und Fällen mit A. Kristallinischer, blauer Nd. EATON u. FITTIG (*Ann.* **145**, (1868) 173). Völlig analog der entsprechenden Baryumverbindung (vgl. S. 378). DESCAMPS.

			EATON u. FITTIG.
2Ca	80	27.49	27.70
Mn	55	18.90	18.68
6(CN)	156	58.61	
$Ca_2Mn(CN)_6$	291	100.00	

		Berechnet.	Gefunden. DESCAMPS.
1.209 g Sbst. gaben:	Mn_3O_4	0.317 g	0.311 g
	$CaSO_4$	1.129 g	1.119 g
0.521 g Sbst. gaben:	AgCN	1.439 g	1.425 g

c) *Doppelverbindung von $K_4Mn(CN)_6$ mit b).* — Durch Auflösen von a) in einer Lsg. von KCN. DESCAMPS.

H. *Doppelverbindung von Baryum- und Calciummanganocyanid.* — Durch Auflösen von $Ba(CN)_2,2Mn(CN)_2$ in einer Lsg. von $Ca(CN)_2$. DESCAMPS.

J. *Calciummanganicyanid.* $3Ca(CN)_2,2Mn(CN)_3$. $[Ca_3Mn_2(CN)_{12}]$ (*dem Ferricyancalcium entsprechend*). — Ganz analog der entsprechenden Baryumverbindung. Nicht gut ausgebildete, hellrote, kristallinische Krusten. EATON u. FITTIG.

			EATON u. FITTIG.
3Ca	120	22.14	22.60
2Mn	110	20.29	19.88
12(CN)	312	57.57	
$Ca_3Mn_2(CN)_{12}$	542	100.00	

Mangan und Magnesium.

A. *Legierung.* — Durch Erhitzen von Mg mit wasserfreiem $MnCl_2$. — Weniger hart als Manganaluminium (III, 2, 384). TERREIL (*Bull. soc. chim.* [2] **21**, 289; *J. B.* **1874**, 269).

B. MgO,Mn_2O_3. Eine innige Mischung von 3 T. $MnSO_4$, 1 T. Na_2SO_4 und 3 T. $MgSO_4$ (alles aufs sorgfältigste getrocknet), wird langsam zum

Schmelzen erhitzt, derart, daß sich SO_2 in regelmäßigem Strome entwickelt. Sobald eine herausgenommene Probe hexagonale Blättchen von Zinkit aufweist, gießt man die M. aus, erschöpft sie mit h. W. und behandelt sie dann eine Viertelstunde lang mit 5%iger Essigsäure. Bildet unter dem Mikroskop ein Gemisch von braunen, oktaederähnlichen Kristallen, die meist opak, zuweilen durchscheinend sind. Wahrscheinlich ist die Kristallform analog der des Hausmannits. GORGEU (*Bull. soc. chim.* [3] **29**, (1903) 1111).

C. $3MgO,Mn_3O_5$. — Entsteht im Gemisch mit $MgSO_4$ durch Erhitzen nahezu äq. Mengen von $MnCl_2$, $MgCl_2$ und $MgSO_4$, zuerst bis zum Entweichen des Kristallwassers, dann im Muffelofen an der Luft auf Rotglut. Die rückständige schwarze M. dient zur Gewinnung von Cl (Bd. I, 2). DE WILDE u. REYCHLER (*D. R.-P.* 53749; *Z. angew. Chem.* **1890**, 2674; *J. B.* **1890**, 2674).

D. *Magnesiummanganit.* (Vgl. auch S. 260). — Läßt man auf eine Mischung von MnO_2 und MgO einen elektrischen Bogen von 300 Amp. und 70 Volt acht Minuten lang einwirken, so erhält man eine harte, schwarze, sehr gut kristallisierte M., die jedoch nur geringe Beständigkeit besitzt (daher nicht näher untersuchbar). Ihr Pulver ist rotbraun, ll. in SS., gibt mit HCl eine dunkelrote Lsg., sowie Entw. von Cl; HNO_3 greift unter Gasentw. an; k. W. zersetzt langsam, wss. Lsg. von Zucker löst gleichzeitig Mn und Mg. DUFAU (*Ann. Chim. Phys.* [7] **12**, (1897) 275).

E. *Magnesiumpermanganat.* $Mg(MnO_4)_2$. — Die durch Zers. von $AgMnO_4$ mit $MgCl_2$ oder von $Ba(MnO_4)_2$ mit $MgSO_4$ erhaltene Lsg. gibt deutliche Kristalle. ASCHOFF. Leicht zerfließlich. MITSCHERLICH. ASCHOFF. Löst sich in Eisessig, noch besser in Pyridin, dennoch ist erstere Lsg. als Oxydationsmittel für organische Substanzen wirksamer als letztere. MICHAEL u. GARNER (*Am. Chem. J.* **35**, (1906) 267).

	Kristalle.		ASCHOFF (Mittel).
MgO	40	10.81	10.75
Mn_2O_7	222	60.00	58.89
$6H_2O$	108	29.19	
$Mg(MnO_4)_2,6H_2O$	370	100.00	

F. *Magnesiummanganosulfat.* — Natürlich als *Fauserit.* — In einer Lsg. gleicher Mol. von $MnSO_4,5H_2O$ und $MgSO_4,7H_2O$ erscheinen zuerst farblose Kristalle von der Form des Magnesiumsalzes, dann rötliche von der Form des Ferrosulfats. Die ersteren enthalten mehrere Mol. Mg auf 1 Mol. Mn, die letzteren mehrere Mol. Mn auf 1 Mol. Mg. RAMMELSBERG (*Pogg.* **91**, 321; *J. B.* **1854**, 13). — Der *Fauserit* bildet rötlich- bis gelblichweiße, stalaktitisch gruppierte rhombische Kristalle, isomorph mit Zinkvitriol und Bittersalz. Prismenwinkel mit 88½°. D. 1.888. Härte 2 bis 2½. Enthält $MgSO_4,2MnSO_4,15H_2O$ nach der Analyse von MOLLNAR (*Berg- u. hüttenmänn. Ztg.* **24**, (1866) 301; *Dana's Syst.* 6, Ed. 940).

G. *Mischkristalle von Manganomagnesiumsulfaten mit $(NH_4)_2SO_4$ und K_2SO_4.* — Große, farblose oder schwachrote Tafeln und Säulen. — a) $2(NH_4)_2SO_4,MgSO_4,MnSO_4,12H_2O$. — Gef. 13.83% $(NH_4)_2O$, 5.41 MgO, 9.46 MnO, 42.6 SO_3, 28.71 H_2O (ber. 13.84; 5.33; 9.45; 42.61; 28.77).

b) $2K_2SO_4,MgSO_4,MnSO_4,12H_2O$. — Gef. 22.53% K_2O; 4.87 MgO; 8.50 MnO; 38.30 SO_3; 25.81 H_2O (ber. 22.52; 4.79; 8.50; 38.32; 25.87). VOHL (*Ann.* **94**, (1855) 57).

H. *Magnesiummanganochlorid.* a) $MgMn_2Cl_6,12H_2O$. — Gemischte Lsgg. von $MnCl_2$ und $MgCl_2$ in A. von 70% geben beim Verdunsten flache, federartige, niemals reine Kristalle. Diese verwandeln sich bei langem Stehen unter der Mutterlauge in 0.5 cm lange, abgerundete Kristalle, die sehr zerfließlich sind, dagegen über $CaCl_2$ etwas Kristallwasser verlieren. Sämtliches Kristallwasser kann nur unter gleichzeitiger Zers. des Salzes vertrieben werden. SAUNDERS (*Am. Chem. J.* **14**, 1892) 148).

			Saunders
Mg	24.21	4.31	4.50
2Mn	109.6	19.52	18.76
6Cl	212.22	37.79	37.11
$12H_2O$	215.52	38.38	
$MgMn_2Cl_6,12H_2O$	561.55	100.00	

Ein Salz, welches $MnCl_2$ und $MgCl_2$ in anderen Verhältnissen enthält, konnte von Saunders nicht gewonnen werden, vgl. jedoch b).

b) $Mg_2MnCl_6,12H_2O$. — Scheidet sich aus den gemischten Lsgg. von $MnCl_2$ und $MgCl_2$ bei Ueberschuß des letzteren aus. Blaßrote, kurze, dicke, hexagonale Prismen oder Tafeln. D. 1.802. Hexagonal; a : c = 1 : 1.1649. Beobachtete Formen: c{0001} vorherrschend, m{10$\bar{1}$0}, o{10$\bar{1}$1}, n{11$\bar{2}$0}, x{10$\bar{1}$2}. (10$\bar{1}$0) : (10$\bar{1}$0) = *36°47'; (10$\bar{1}$0) : (10$\bar{1}$2) = 56°5'. Spaltbar nach c; Doppelbrechung schwach positiv. Gossner (*Z. Kryst.* **38**, 501; *C.-B.* **1904**, I, 707). — Da die Mutterlauge nicht ganz entfernbar war, so ergab die Analyse einen zu geringen Cl-Gehalt.

J. *Magnesiummanganobromid.* $MgMn_2Br_6,12H_2O$. — Durch Verdunsten einer Lsg. von 2 Mol. $MnBr_2$ und 1 Mol. $MgBr_2$ in A. von 70%. Kompakte Massen roter Kristalle, umkristallisierbar. Zerfließlich an der Luft, verwittert nicht über $CaCl_2$. Saunders (*Am. Chem. J.* **14**, (1892) 149).

			Saunders.
Mg	24.21	2.93	2.99
2Mn	109.6	13.24	13.32
6Br	478.56	57.80	57.55
$12H_2O$	215.52	26.03	
$MgMn_2Br_6,12H_2O$	827.89	100 00	

Verlor bei mehrstündigem Erhitzen auf 150° 16.27% H_2O.

Mangan und Aluminium.

A. *Manganaluminium.* — Die Oxyde des Mangans werden auf trockenem Wege durch Al nicht reduziert. C. u. A. Tissier (*Compt. rend.* **43**, 1187; *J. B.* **1856**, 343). — 1. Nach dem Goldschmidt'schen Verfahren lassen sich Mn und Al vereinigen, wenn man auf 1 Mol. Mn_2O_3, 8 At. oder weniger Al anwendet. Bei Verw. von 12 At. Al gelingt die Vereinigung noch, wenn vorgewärmt wird. Der Verlust durch B. von MnO ist stets sehr groß, es bildet sich viel Korund, der nur wenig metallische Legierung einschließt. Die Legierungen mit hohem Gehalt an Mn sind sehr beständig an der Luft, solche von der Formel $AlMn_2$ und $AlMn_5$ zerfallen leicht, und enthalten eine Verbindung Mn_2Al_3. Außer dieser existiert wahrscheinlich noch Al_3Mn und Al_4Mn. Guillet (*Compt. rend.* **134a**, (1902) 236). — 2. Combes (*Compt. rend.* **122**, (1896) 1482) erhitzt Al mit MnS oder $MnCl_2$ bis zum Schmp. des Al, wobei Reaktion eintritt. Die Reaktionstemp. liegt hier tiefer als bei Anw. von MnO. Das bei Anw. von $MnCl_2$ entstehende $AlCl_3$ verflüchtigt sich, während das bei Benutzung von MnS sich bildende Al_2S_3 an die Oberfläche steigt und sich sehr leicht abtrennen läßt.

a) $AlMn_3$. — Durch Glühen von wasserfreiem $MnCl_2$ mit Al. — Ritzt das Glas. Der Bruch erinnert an den des amalgamierten Zinks. Terreil (*Bull. soc. chim.* [2] **21**, 289; *J. B.* **1874**, 269).

b) Al_3Mn (eisenhaltig). — Durch Zusammenschmelzen von 10 T. eines geschmolzenen Gemenges von $MnCl_2$ und NaCl mit 5 T. Al und 20 T. Kaliumnatriumchlorid und durch Umschmelzen des erhaltenen Regulus mit 8 T. Al unter einer Decke von Kaliumnatriumchlorid wird ein Regulus erhalten, dem sehr verd. HCl das überschüssige Al entzieht, wobei b) in Form grauspießglanzähnlicher, bisweilen halbzollanger Nadeln hinterbleibt. — Anscheinend quadratische Säulen, gewöhnlich zu Büscheln verwachsen. D. 3.402. — Verd. und konz. HNO_3 lösen nicht in der Kälte,

leicht beim Erwärmen, HCl und verd. H_2SO_4 lösen, aus konz. H_2SO_4 scheidet sich beim Erhitzen mit der Legierung S ab. Zersetzt W. bei 100°; entwickelt beim Kochen mit konz. NH_3 Wasserstoff; verd. NaOH löst besonders beim Erwärmen das Al und läßt Mangan (und Eisen) im oxydierten Zustande zurück. MICHEL (*Verb. des Aluminiums mit Metallen*, Göttingen **1860**, 26).

	b.		MICHEL.
9Al	247.5	59.86	58.78
2Mn	110	26.60	26.12
Fe	58	13.54	13.32
Silicium			Spur
Al_9Mn_2Fe	413.5	100.00	98.22

c) Al_7Mn_2. — Entsteht, wenn man 1 T. Mn mit 6 T. Al unter einer Kochsalzdecke zusammenschmilzt und den erhaltenen kristallinischen Regulus mit 2%iger HCl behandelt. Zinnweiße Kristallblätter, in stärkerer HCl leicht lösl. BRUNCK (*Ber.* **34** (1901) 2735). Enthielt Fe und Si, da das Mn unrein war. Mn = 33.89; Fe = 1.58; Al = 60.90; Si = 3.63. (Fe + Mn) : Al = 1 : 3.49.

B. *Aluminiummanganooxyd.* Al_2O_3,MnO. — 1. Beim Zusammenschmelzen von 3.3 T. Al_2O_3, 2.27 MnO und 2.25 geschmolzenem B_2O_3 im Porzellanofenfeuer wird eine schwarzbraune, poröse M. erhalten, in deren Höhlungen sich breite, schwarze Kristallblätter befinden, welche nur bei großer Dünne braunes Licht durchlassen. Die Streifungen deuten auf das reguläre System. Ritzt Quarz. EBELMEN (*Mém. présentées par divers savants* **13**, 523). — 2. Man erhitzt drei Minuten lang im elektrischen Ofen mit 1000 Amp. und 60 Volt eine innige Mischung von 100 T. Al und 230 T. Mn_2O_3. Die entstehende aufgeblähte, schwarzbraune M. besitzt metallischen Reflex, sehr unregelmäßigen Bruch, und zahlreiche, mit glänzenden, oktaedrischen Kristallen ausgefüllte Höhlungen. Zur Reinigung zerkleinert man und kocht mit HCl aus; beigemischten Graphit entfernt man durch Schlämmen mit CH_2J_2. — Kleine, hellgelbe, durchsichtige Kristalle, Oktaeder mit Abstumpfungen an Ecken und Kanten, härter als Quarz, Pulver sehr hellgelb, $D.^{20}$ 4.12. Bei gewöhnlicher Temp. durchaus beständig, oxydiert sich leicht beim Erhitzen an der Luft, rascher in Cl, wird bei Rotglut dunkelbraun, beim Erkalten wieder etwas heller. S, Br und J reagieren bei Schmelztemp. des Glases nicht, Fl greift bei Rotglut unter Feuererscheinung an. Unl. in HCl, angreifbar durch HFl, HNO_3, leichter noch durch H_2SO_4. $KClO_3$, KNO_3, KOH und K_2CO_3 zersetzen es beim Schmelzen leicht. DUFAU (*Compt. rend.* **135b**, (1902) 963).

			DUFAU.	
Al_2O_3	58.98	58.18	58.02	58.73
MnO	41.02		40.62	41.03
Al_2O_3,MnO	100.00		98.64	99.76

Eine Al-Mn-Legierung, welche AlB_2 enthält, entsteht, wenn man eine borhaltige Manganschmelze mit Al über den Schmp. des letzteren erhitzt. BINET DU JASSONNEIX (*Bull. soc. chim.* [3] **35**, (1906) 102).

C. *Manganaluminiumalaun.* $MnSO_4,Al_2(SO_4)_3,24H_2O$. — Natürlich als Apjohnit. — Findet sich wasserhaltig in asbestähnlichen Massen aus durchsichtigen, seidenglänzenden Fasern bestehend. Zeigt einen dem Kaliumaluminiumalaun ähnlichen Geschmack und Löslichkeit, scheint aber nicht in Oktaedern zu kristallisieren. (*Dana's Syst.*, 6. Ed., 955). — APJOHN (*Phil. Mag.* **12**, 103) und KANE (*Pogg.* **44**, (1838) 471) nehmen 47.6% oder 25 Mol. W. an, von denen 18 bei 100°, noch 6 bei 150° fortgehen, der Rest wird bis 315° festgehalten. Deswegen schrieb KANE die Formel: $[MnSO_4,H_2O],[Al_2(SO_4)_3],24H_2O$. Vgl. u. E.

			APJOHN.
Al_2O_3	103	11.12	10.65
MnO	71	7.67	7.33
$4SO_3$	320	34.55	32.79
$24H_2O$	432	46.66	48.15
$Al_2O_3,MnO,4SO_3,24H_2O$	926	100.00	98.92

Es ist zweifelhaft, ob APJOHN MnO oder Mn_3O_4 zu 7.33 % bestimmt hat. — Enthält außerdem 1.08 $MgSO_4$, APJOHN, 1.01 NH_3, nebst Spuren Fe_2O_3, CaO und MgO. LUDWIG.

D. *Manganialuminiumsulfat.* $Mn_2(SO_4)_3,2Al_2(SO_4)_3$. — Man löst 2 Mol. $MnSO_4$ und 1 Mol. $Al_2(SO_4)_3$ in möglichst wenig W., fügt konz. H_2SO_4 im Ueberschuß hinzu, erhitzt auf 250° und versetzt mit einem Gemisch von gleichen Vol. H_2SO_4 und HNO_3 in kleinen Anteilen. Dabei färbt sich die ursprünglich farblose Lsg. unter Entw. roter Dämpfe violett und scheidet bei weiterem Erhitzen einen schönen kobaltblauen Kristallsand ab. – Unl. in W., welches nur allmählich zersetzt. Wird durch HCl unter Chlorentwicklung zersetzt. ETARD (*Compt. rend.* **86**, 1400; *J. B.* **1878**, 267).

			ETARD.
$2Al_2O_3$	206	19.00	18.5
Mn_2O_3	158	14.58	14.7
$9SO_3$	720	66.42	
$Mn_2(SO_4)_3,2Al_2(SO_4)_3$	1084	100.00	

E. *Magnesiummanganoaluminiumsulfat.* $(Mn,Mg)O,Al_2O_3,4SO_3,22H_2O$, *Bosjemanit* von Dana (*Syst.* 6. Ed., 955). S. daselbst die Analysen des Bosjemanits, in dem STROMEYER (*Pogg.* **31**, (1834) 137) 2.17 MnO, 3.69 MgO, 11.52 Al O_3, 36.77 SO_3, 45.74 H_2O, J. L SMITH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **18**, (1854) 379) bis 6 % MgO, MnO vertretend, H. LUDWIG (*Arch. Pharm.* [2] **143**, 97) dagegen überhaupt nur 7.44 MnO fand, und des *Keramohalits*, dessen Analyse von SCHWEIZER (*Kenngott's Uebers.* **1859**, 12; *J. B.* **1860**, 789) mit der des Bosjemanits von SMITH ganz übereinstimmt. Bisweilen enthält der Bosjemanit etwas Ammoniumalaun. — S. auch GALE (*Am. J. Sci.* (*Sill.*) [2] **15**, 434; *J. B.* **1853**, 845).

F. *Aluminiummanganocyanid.* — Bläulich. DESCAMPS (*Ann. Chim. Phys.* [5] **24**, (1881) 193).

Mangan und Silicium.

A. *Mangansilicid.* a) *Mangansilicide unbestimmter Zusammensetzung.* — 1. Durch Reduktion von Manganoxyden mit Kohle bei Ggw. von SiO_2 erhält man einen 6 bis 8 % Si enthaltenden Regulus, welcher äußerlich reinem Mn gleicht. Er oxydiert sich nicht beim Glühen und wird durch Königswasser nicht angegriffen. — 2. Mangansilicid mit einem Gehalt von 1.6 bis 6.8 % Si wird bei der Darstellungsweise des metallischen Mn nach BRUNNER, vgl. S. 221, oben, erhalten. Durch Zusatz von K_2SiFl_6 bei der Reduktion und von SiO_2 bei dem Umschmelzen mit NaCl läßt sich der Si-Gehalt auf 9.86 % steigern. Dabei bleiben Farbe, Schmelzbarkeit, Härte und Glanz sowohl des $^1/_{10}$ %, wie die des 10 % Si enthaltenden Silicides ziemlich dieselben (vgl. S. 226). BRUNNER (*Pogg.* **103**, (1858) 139). — 3. Werden etwa gleiche Teile $MnFl_2$, Kryolith, Wasserglas und Na in einen hessischen Tiegel fest eingedrückt, mit Kaliumnatriumchlorid bedeckt und in einem guten Windofen erhitzt, so erfolgt die Reduktion unter starkem Geräusch. Nach dem Verstärken des Feuers auf Roheisenschmelzhitze erhält man einen gut geflossenen Regulus, sehr hart und spröde, von blättrig kristallinischem Gefüge ohne sichtbares freies Si. Er wird durch HCl weniger leicht angegriffen als 1. und zwar unter B. von SiO_2 und Entw. von mit wenig SiH_4 gemengtem H. HFl löst vollständig unter heftiger Entw. übelriechenden Wasserstoffs. Enthält nach KÜPKE (bei WÖHLER; vgl. S. 387) 11.7 % Silicium. — 4. Aus geschmolzenem Natriummanganofluorid, Flußspat, Wasserglas und Na wird wie bei 3. ein wohlgeflossener, sehr spröder Regulus erhalten, der einige kleine Blasenräume enthält, welche mit stahlfarbenen Prismen bekleidet sind. Enthält nach KÜPKE 13 % Si (ber. für Mn_7Si_2 12.7 %). — 5. Aus geschmolzenem $MnCl_2$, Flußspat, K_2SiFl_6 und Na wie bei 3. — Silberweißer, äußerst spröder Regulus, bei schnellem Erkalten von muschligem, stark glänzendem Bruch. Enthält 6.48 % Si. — 6. Aus $MnCl_2$, feinem Quarzsand und Kryolith

(diese beiden im Gewichtsverhältnis von 22 zu 26) und Na wird ein Regulus mit 11.37 % Si erhalten. Er zeigt Andeutungen von blättrigem Gefüge und einem Stich ins Weißgelbe. WÖHLER (*Ges. Wiss. Götting.* **1858**, 59). — 7. Ein Silicid mit 30 bis 40 % Si wird erhalten, wenn man überschüss. Si mit irgend einem Oxyd des Mn auf Weißglut erhitzt. Sehr weiß, sehr hart und spröde, nur von HFl angreifbar. WARREN (*Chem. N.* **78**, 318; *J. B.* **1898**, 740; *C.-B.* **1899**, I, 407). — 8. Silicide verschiedener Zusammensetzung lassen sich nach dem aluminothermischen Verfahren aus MnO, SiO_2 und Al gewinnen. MATIGNON u. TRANNOY (*Compt. rend.* **141**, (1905) 190). — 9. Technisches Mangan, gewonnen nach GOLDSCHMIDT, vgl. S. 221, 223, enthielt 5.25 % Si wahrscheinlich als Mn_2Si. — Technisches Mangansilicid war ein Gemisch von Mn_2Si und MnSi, mit Verunreinigungen von Fe, Siliciumkarbid und einer Spur Ca. LEBEAU (*Bull. soc. chim.* [3] **29**, (1903) 797). — 10. Mangan und Silicium vereinigen sich bei hoher Temp. unter Wärmeentw.; die Verbindungen sind daher sehr beständig. Beim schnellen Erhitzen des Siliciummangans von 30 % Si mit möglichst kohlearmem Mn können Verb. mit 8.2 und 12 % Si erhalten werden, welche höchstens 1 % C enthalten. Feuchtes $HgCl_2$ greift sie leicht an. TROOST u. HAUTEFEUILLE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **9**, (1876) 63, 69).

b) Mn_2Si. — 1. Man erhitzt in einem bedeckten Kohletiegel mittels eines elektrischen Stromes von 400 Amp. und 70 Volt zwei Minuten lang 10 g kristallisiertes Si mit 100 g einer Cu-Mn-Legierung, welche 22.35 % Mn enthält. Den erhaltenen Regulus behandelt man abwechselnd mit HNO_3 von 50 % und NaOH von 10 %. — 2. Man erhitzt im PERROT'schen Gasofen bei Rotglut eine Mischung von 184 g Na, 264 g K_2SiFl_6, 92 g Mn_3O_4 und 100 g Cu, letzteres teils in Form von Drehspänen, teils in Form von Stücken. Nach Beendigung der Reaktion erhitzt man noch 20 Minuten und läßt dann erkalten. LEBEAU (*Bull. soc. chim.* [3] **29**, (1903) 185; *Compt. rend.* **136**, (1903) 89). — 3. Man erhitzt im Kohletiegel im elektrischen Ofen eine Mischung von 10 T. Si und 90 T. Mn. Der erhaltene, deutlich kristallinische, graue Regulus wird mit W. ausgekocht, (wobei sich H entwickelt und $Mn(OH)_2$ abscheidet) dann, wenn genügend zerfallen, mit verd. HNO_3 von MnO und metallischem Mn befreit, der Rückstand gewaschen und kurz mit verd. HFl digeriert. — 4. Man erhitzt bei einer Temp., bei welcher Porzellan erweicht, im Porzellanschiffchen 7 bis 10 g Si mit 35 bis 40 g Mn_3O_4; man erhält eine glasige Kruste von violetter Farbe, welche eine metallische M. von paralleler Streifung einschließt, und welche nach dem Auskochen mit W. rein ist. — 5. Auch darstellbar aus Mn_3O_4, Zuckerkohle und Si, dann aber durch schwer entfernbare Kohle verunreinigt. VIGOUROUX (*Compt. rend.* **121**, (1895) 77); *Ann. Chim. Phys.* [7] **12**, (1897) 179). — 6. Man bringt in einem mit Magnesia ausgefütterten Tiegel ein Gemisch von 120 g Si, 300 g Mn_2O_3 und 150 g Al zur Rk. und läßt im erhitzten Perrot-Ofen langsam abkühlen. Durch Verwendung von 80 g Si, 300 g Mn_2O_3 und 130 g Al erhält man einen Mn-reicheren Regulus, der aber beim Behandeln mit HFl Mn_2Si zurückläßt. Bei langem Einwirken heißer, 2%iger HCl hinterbleiben kleine Kristalle, durch rasches Waschen mit HFl von einhüllendem SiO_2 zu befreien. VIGOUROUX (*Compt. rend.* **141** b, (1905) 722). — Nach LEBEAU glänzende Prismen von quadratischem Habitus, härter als Glas, weicher als Quarz. $D.^{15}$ 6.20. Lösl. in konz. und verd. HCl, unl. in HNO_3 jeder Konz., selbst in der Hitze; langsam angreifbar von alkal. Flüssigkeiten. Nach VIGOUROUX metallisch glänzend, sehr hart und spröde, leicht pulverisierbar; völlig kristallinisch stahlgrau, zuweilen mit hellbraunem Reflex. $D.^{15}$ 6.6. Unveränderlich an der Luft, im Reverberofen schmelzbar. Fl greift bei gewöhn-

licher Temp. unter Entw. eines weißen Rauches an, Cl reagiert bei 500° unter lebhaftem Erglühen, B. von Siliciumchloriden und $MnCl_2$; Br und J greifen schwierig an. Luft und O greifen erst bei Rotglut an. Trockenes gasförmiges HFl greift leicht an, desgl. HCl beim Erhitzen noch unter Rotglut. Es bilden sich Dämpfe, die beim Einleiten in W. SiO_2 absetzen und H entwickeln. HJ wirkt ähnlich. W. greift erst bei Rotglut an, wobei H frei wird. Verd. SS. verwandeln rasch in Manganosalz, wobei sich gelatinöses SiO_2 abscheidet, Unterschied von dem Silicid LEBEAU's. Bei Ggw. von Karbiden entstehen übelriechende Kohlenwasserstoffe. HFl greift heftig an, konz. HNO_3 gibt rote Dämpfe, $Mn(NO_3)_2$ und sich absetzendes SiO_2. Königswasser wirkt ähnlich, doch wird die Einw. infolge des sich abscheidenden SiO_2 immer träger. VIGOUROUX. Unl. in Kalilauge; wenn gepulvert von geschmolzenem KOH leicht angreifbar, ebenso von geschmolzenen Alkalikarbonaten oder -nitraten. VIGOUROUX.

			VIGOUROUX.	
2Mn	79.72	80.00	79.35	79.12
Si	20.28	20.00	20.40	20.48
Mn_2Si	100.00	100.00	99.75	99.60

c) MnSi. — 1. Löst man bei Luftabschluß technisches Mn in verd. H_2SO_4, so hinterbleibt ein amorphes Pulver, wahrscheinlich der Formel MnSi entsprechend. CARNOT u. GOUTAL (*Ann. Min.* [9] **18**, (1900) 271). — 2. Nach Methode 1) der Darstellung von Mn_2Si unter Anw. von 25 g Si und 100 g der Cu-Mn-Legierung. — 3. Nach Methode 2) der Darstellung von Mn_2Si unter Anw. von 215 g K_2SiFl_6, 23 g Mn_3O_4, 50 g Cu und 100 g Na. Isolierung wie bei Mn_2Si. LEBEAU. — Schöne, stark glänzende, tetraedrische Kristalle. $D.^{15}$ 5.90. Ritzt Topas, aber nicht Korund. Wird nur von den Halogenen leicht angegriffen, O und H_2O-Dampf oxydieren selbst über 1000° nur oberflächlich. C liefert bei hoher Temp. Siliciumkarbid und metallisches Mn, Si bildet Körper mit höherem Gehalt an Si. Halogenwasserstoffsäuren greifen leicht an, H_2S ist bei 800° ohne Einwirkung. HNO_3 und H_2SO_4, konz. oder verd., greifen weder in der Kälte noch in der Hitze an, siedende konz. HCl wirkt nur oberflächlich. (Unterschied von Mn_2Si.) LEBEAU.

d) $MnSi_2$. — 1. In unreiner Form durch Zusammenschmelzen von 5 T. Mn_3O_4, 15 T. Holzkohle, 40 T. Quarz und 15 T. CaO im elektrischen Ofen. DE CHALMOT (*Am. Chem. J.* **18**, (1896) 536). — 2. Man verfährt wie zur Darstellung von Mn_2Si oder MnSi, steigert aber den Anteil des Si in der Schmelze auf 50 % der Gesamtmenge. LEBEAU (*Bull. soc. chim.* [3] **29**, (1903) 190; *Compt. rend.* **136**, (1903) 231). — Kleine, dunkelgraue, oktaederähnliche Kristalle, spez. Gew. 5.24 bei 13°. Nicht angreifbar von HNO_3 und HCl, ll. in HFl, wird von alkalischen Flüssigkeiten zerstört. LEBEAU.

		LEBEAU.
Mn	49.54	50.63
2Si	50.45	49.93
$MnSi_2$	99.99	100.56

B. *Manganosilikat.* a) Mn_2SiO_4. [$2MnO,SiO_2$]. α) *Wasserfrei.* — Natürlich als *Tephroit.* (Ueber sämtliche natürlichen Silikate des Mangans vgl. S. 218.) — In Hohofenschlacken, den Olivin (Chrysolith)kristallen dieser Schlacken gleichend. J. H. L. VOGT (*Z. Kryst.* **11**, (1887) 323). — 1. Durch Zusammenschmelzen von 2 Mol. MnO mit 1 Mol. SiO_2 erhält man Kristalle, mit denen des Chrysoliths (vgl. Bd. II, 2) übereinstimmend. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* **24**, (1848) 355). — 2. Leitet man über ein bei Kirschrotglut im Schmelzen erhaltenes Gemenge von 1 T. gefälltem SiO_2 mit 10 bis 20 T. $MnCl_2$ W.-Dampf mit Hülfe eines Stroms von H oder CO_2, so werden unter Entweichen von HCl bei kürzerem Schmelzen Kristalle

von Rhodonit (vgl. b) bei längerem solche von Tephroit (vgl. unten) gebildet, auch entsteht die durch W. zersetzbare Verb. von Manganosilikat mit $MnCl_2$ (vgl. C). Durch Behandeln der Schmelze mit reinem, dann mit 2 % HCl enthaltendem W. werden die grauen Tephroitkristalle, jedoch nicht völlig frei von den rosenroten Rhodonitkristallen erhalten. GORGEU (*Compt. rend.* **97**, 320; *J. B.* **1883**, 1876). — Kristalle von D. 4.08, Härte 5, bei Hellrotglut zum braunen Email schmelzbar. Luftbeständig. Wird durch Chlorwasser, verd. SS. oder Lsg. von $NaHCO_3$ viel leichter als Rhodonit angegriffen, durch Schmelzen mit $MnCl_2$ und SiO_2 bei Abschluß von Luft und Wasserdampf in Rhodonit verwandelt. GORGEU. — Der Tephroit ist derb kristallinisch, wahrscheinlich rhombisch und isomorph mit Chrysolith. D. bis 4.12; Härte 5.5 bis 6. Sehr leicht zu einer schwarzen Schlacke schmelzbar. HCl zersetzt zu einer steifen Gallerte. MgO, FeO und CaO ersetzen bisweilen einen Teil des MnO.

β) *Wasserhaltig.* — Der von IGELSTRÖM (*Oefers. af Sc. Vet. Akad. Förh.* **1865**, 605) beschriebene *Hydrotephroit*, etwa $3(2[Mn,Mg]O,SiO_2),2H_2O$, ist wahrscheinlich ein veränderter Tephroit. DANA. — Der *schwarze Mangankiesel* von Klapperud ist amorph, weich, eisenschwarz und enthält 55.8 % MnO, 25 SiO_2, 13 H_2O (ber. für $2MnO,SiO_2,2H_2O$ = 59.66; 25.21; 15.12). KLAPPROTH (*Beitr.* **4**, 137). D. 2.739 bis 3.207, enthält das Mn als Mn_2O_3, außerdem sehr wechselnde Mengen von Fe_2O_3, auch Al_2O_3, CaO, MgO, vielleicht der Formel $2Mn_2O_3$, $3SiO_2$, $2H_2O$ entsprechend. BAHR (*J. prakt. Chem.* **53**, 308; *J. B.* **1850**, 789). Ueber ähnliche wasserhaltige Mangano- oder Manganisilikate s. DANA (*Syst.* 6. Aufl. 458 u. f.).

γ) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Mineralogisch als Bementit; wahrscheinlich ein Umwandlungsprodukt des Tephroits; bildet hellgraugelbe, sternförmige, dem Karpholit oder Pyrophyllit gleichende Massen, leicht zerreiblich und in kleine prismatische Teilchen zerbrechlich. Schmilzt in der Oxydationsflamme zu einem schwarzen Glase, löst sich in heißer HCl ohne zu gelatinieren. D. 2.981. Enthielt 39.00 SiO_2, 42.12 MnO, 8.44 H_2O, 3.75 FeO, 2.86 ZnO, 3.83 MgO. KÖNIG (*Proc. Philad. Akad.* **1887**, 310; *J. B.* **1888**, 595).

b) $MnSiO_3$. [MnO,SiO_2]. — Natürlich als *Rhodonit.* — Von WIESER auf der Sohle eines Hohofens gefunden. Erscheint in manganreichen Schmelzen, teils beim Bessemerblasen manganreichen Roheisens, teils beim Spiegeleisenblasen gebildet, in frei ausgebildeten, bis 2 cm langen dünnen Blättern, ausgezeichnet spaltbar nach (001), weniger gut nach (100) VOGT. — 1. Durch Schmelzen von MnO mit SiO_2 und rasches Erkalten. BOURGEOIS. — 2. Die nach B, a, α. 2. gebildeten Rhodonitkristalle lassen sich durch Behandeln der Schmelze mit W. und HCl, D. 1.13, isolieren. GORGEU. — Rosenrote Kristalle, denen des Minerals gleichend, D. 3.68, Härte: 5. Schmelzbarkeit wie die des Tephroits. Wird selbst durch h. HCl kaum, überhaupt weniger leicht angegriffen als a). Löst sich in schmelzendem $MnCl_2$ und kristallisiert beim Erkalten; wirkt Wasserdampf auf die Schmelze, so wird langsam Tephroit gebildet. GORGEU. Beim Behandeln mit CS_2 bei Weißglut geht der natürliche Rhodonit in Mn_3S_4 über (vgl. S. 278). GAUTIER u. HALLOPEAU (*Compt. rend.* **108**, 806; *J. B.* **1889**, 340). — Bildungswärme 5.4 Kal. LE CHATELIER (*Compt. rend.* **122**, 80; *J. B.* **1896**, 70). — Der Rhodonit kristallisiert triklin. a : b : c = 1.0729 : 1 : 0.6213; α = 103°18′, β = 108°44′, γ = 81°39. FLINK. Selten ausgebildete Kristalle; das Spaltungsprisma hat einen Winkel von 81°39′. Meistens derbe Massen. Doch sind eine Anzahl Flächen beobachtet. DANA (*System* 6. Aufl. 378). Nach GROTH (Tabellen) als trikliner Pyroxen zu betrachten. S. bes. FLINK (*Z. Kryst.* **11**, (1887) 506). D. 3.4 bis 3.68. Härte 5.5 bis 6.5. Glasglänzend, fleischrot, äußerlich oft schwarz angelaufen. Bis 8 % CaO, bis 6.5 % FeO, bis 6 % MgO vertreten einen Teil des MnO. Kalkreicher, vielleicht $2MnSiO_3$, $CaSiO_3$, ist der *Bustamit*, zink- und eisenhaltig der *Fowlerit*, beide wesentlich Manganosilikat enthaltend. — Durch Oxydation veränderter Rhodonit (ohne CO_2 und W.) sind der *Marcellin*, der *Heteroklin* und der *Dyssnit*; gleichzeitig W. enthält der *Neotokit* (vgl. Fe-Mn-Silikate); gleichzeitig CO_2 enthält der *Allagit*; gleichzeitig CO_2 und W. enthalten der *Photicit* und das *Hornmangan*. S. die Analysen des Rhodonits und seiner Abänderungen bei DANA (*Syst.* 6. Aufl. 378 bis 381).

c) Ein basisch polykieselsaures Salz ist der Inesit (Rhodotilit), $MnSi_3O_8(MnOH)_2,H_2O$, worin ein Teil des Mn durch Ca ersetzt ist. Asymmetrisch, schön fleischrot, auffällig durch radialstrahlige Struktur; frisch glasglänzend, ausgebleicht seideglänzend, Strich weiß, D. 3.1026, Härte 6, Schmelzbarkeit 3. Verliert die Hälfte des W. bei 100°, die andere erst bei höherer Temp. Er enthielt 43.92 SiO_2, 38.23 MnO, 8.00 CaO, 8.49 H_2O, 0.29 Al_2O_3, 0.69 FeO, 0.28 MgO. SCHNEIDER (*Z. deutsch. geol. Ges.* **39**, 829; *C.-B.* **1888**, 1016; *Jahrb. preuß. Geol. Landesanst.* **1887**, 472; *C.-B.* **1889**, I, 110). — Ueber Kieselsäure haltigen Braunit

s. III, 2, 245 unten. — Schmilzt man im Kohlentiegel bei starkem Essenfeuer 1 Mol. SiO_2 mit 2 Mol. MnO, so wird viel Mn reduziert und man erhält nach ³/₄-stündigem Schmelzen ein hyazinthrotes Glas, welches 62.1 % MnO auf 37.9 SiO_2 enthält (etwa $3MnO,2SiO_2$); bei stärkerer Hitze wird noch mehr Mn reduziert und eine erbsengelbe Schlacke erhalten, mit 48.5 % MnO auf 51.5 SiO_2 (etwa $4MnO,5SiO_2$). — Auch das Gemisch gleicher Mol. MnO und SiO_2 gibt im Kohlentiegel noch reduziertes Mn und ebenfalls eine erbsengelbe Schlacke; erst bei 2 Mol. MnO auf 3 Mol. SiO_2 wird ohne Reduktion von Mn eine schwammige erbsengelbe M. erhalten. SEFSTRÖM (*J. techn. Chem.* 10, 183).

Eine wss. Lsg. von $Na_2O,4SiO_2$, gibt mit $MnSO_4$ einen weißen Nd. WALCKER.

Manganhaltige Gläser werden durch das Sonnenlicht sowie durch ultraviolette Strahlen um so stärker gefärbt, je mehr Mn sie enthalten. Mn-freie werden durch Radiumstrahlen wahrscheinlich nicht dauernd gefärbt. AVERY (*J. Am. Chem. Soc.* 27, 909; *C.-B.* 1905, II, 944).

Das *Manganblau* wird erhalten, wenn man SiO_2 und irgend eine Manganverbindung mit BaO oder Natronkalk in einer oxydierenden Atmosphäre glüht. BANG (*Bull. soc. chim.* [2] 29, (1878) 199).

C. *Manganosilikat mit Manganochlorid.* $Mn_2SiO_4,MnCl_2$. — Findet sich in der bei Darst. von Rhodonit und Tephroit aus $MnCl_2$ und SiO_2 durch Einwirkung von W.-Dampf erzeugten Schmelze (vgl. u. A. und B.) und wird durch Schmelzen von Rhodonit mit überschüssigem $MnCl_2$ gebildet. — Entzieht man der Schmelze durch starken A. das überschüssige $MnCl_2$, so hinterbleibt ein Gemenge von doppelbrechenden Rhodonit- und Tephroitkristallen und von großen, einfachbrechenden Blättern von C. — Rosenrote, stark verzerrte Kristalle des tesseralen Systems, die durch W., wässerige SS. oder Alkalibikarbonate zersetzt werden. GORGEU (*Compt. rend.* 98, (1884) 107).

Der in dünnen karminroten Blättern rhomboedrisch kristallisierende *Friedelit* von D. 3.07, Härte 4.5 bis 5, ist nach BERTRAND (*Compt. rend.* 82, (1876) 1167; *J. B.* 1876, 1244) wasserhaltiges Manganosilikat, $4MnO,3SiO_2,2H_2O$. Er enthält nach GORGEU (*Compt. rend.* 98, (1884) 586) 3.40 % Cl und ist ein Chlorosilikat $15MnO,12SiO_2,MnCl_2,11H_2O$. Das W. entweicht erst bei einer über 230° liegenden Temp. unter Braunwerden des Rückstandes. W. von 150° oder 2 bis 5 % HNO_3 enthaltendes W. entziehen dem Friedelit kein oder nur einen Teil des Chlors. GORGEU. Leicht zu einem schwarzen Glase schmelzbar. HCl löst unter Gallertbildung. BERTRAND.

Friedelit, a nach BERTRAND, b nach GORGEU.

	MnO	CaO	MgO	SiO_2	Cl	Mn	H_2O	Summe
a)	53.05	2.96		36.12	—	—	7.87	100
b)	48.25	0.40	1.20	34.45	3.40	2.60	9.60	99.9

Außerdem Spuren von FeO.

Ersetzt man bei Darst. von Rhodonit und Tephroit das $MnCl_2$ durch $MnBr_2$ oder durch ein Gemenge von MnJ_2 und KJ, so werden außer den genannten Silikaten Bromo- oder Jodosilikate erhalten, welche bis auf leichtere Zersetzbarkeit durch A. der Verbindung C gleichen. GORGEU.

D. *Manganosilicofluorid.* $MnSiFl_6,6H_2O$. — 1. Aus $MnSO_4$ und $BaSiFl_6$. — 2. Man löst etwas weniger als die berechnete Menge $MnCO_3$ bei Zimmertemp. in H_2SiFl_6 auf, verdampft die Lsg. in Platingefäßen auf dem Wasserbade und koliert ausgeschiedene Mengen einer gelatinösen Sbst. durch Leinewand ab. Kristalle, welche frei von Mutterlauge sind, werden nur durch gestörte Kristallisation erhalten; sie werden zweckmäßig nochmals aus h. W. umkristallisiert. STOLBA (*Ber. Böhm. Ges. Wiss.*; *C.-B.* 1883, 292). Kristallisiert bei starker Konzentration der Lsg. in langen, regelmäßig sechsseitigen Säulen, bei langsamem Abdampfen in kürzeren Säulen und in Rhomboedern. BERZELIUS. — Durch freiwilliges Verdunsten zuweilen sehr große, rosenrote (sehr blaßrote, BERZELIUS) Kristalle, hexagonale, sechsseitige, von einem Rhomboeder geschlossene Säulen, an den Spitzen schlecht ausgebildet. Das zerriebene Pulver ist weiß, luftbeständig, D.[17.5] 1.9038 (1.858, TOPSÖE); löst sich bei 17.5° in 0.714 T. W., in h. W. viel reichlicher. D. der bei 17.5° gesättigten Lsg. 1.44825. STOLBA. Isomorph mit [den] übrigen entsprechenden Salze[n der Magn]esiumgruppe. Trigonal; α = [...]°30′ (a : c = 1 : 0.5043 MARIGNAC). F[...]s a{101} mit r{100} am Ende.

(100) : (010) = *51°40'. Spaltbar nach a. TOPSÖE (*Arch. d. sc. phys. nat. Bibl. univ. Genève Nov. 1872*). GROTH (*Chem. Kryst.* I, 558). MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [3] **60**, (1860) 304). Optische Eigenschaften: TOPSÖE u. CHRISTIANSEN (*Danske Vid. Selsk. Skr.* [5] **9**, 649; *Ann. Chim. Phys.* [5] **1**, (1874) 1). — Entwickelt bei der Destillation zuerst das W. (von welchem BERZELIUS 7 Mol. annimmt), dann $SiFl_4$ und hinterläßt Pseudomorphosen von $MnFl_2$. Ll. in W., BERZELIUS. Wird durch Eindampfen mit konz. HCl oder HNO_3 vollständig zersetzt. Der durch Verdampfen auf dem Wasserbade mit HCl erhaltene Rückstand enthielt 23.47 Cl, ber. 23.28. Die Gesamtmenge des $SiFl_4$ wird selbst durch 40 stündiges Erhitzen auf 100° nicht ausgetrieben, nach langsamem Erhitzen auf 200° hinterläßt es 31.60 $MnFl_2$, das noch kleine Mengen von $SiFl_4$ enthält. — Löst sich in A. um so weniger, je konzentrierter derselbe ist. In der Lsg. von $MnFl_2$ ist Na_2SiFl_6 und K_2SiFl_6 fast ganz unlösl., so daß diese beim Versetzen der Lsg. von $MnSiFl_6$ mit Alkalisalzen fast quantitativ gefällt werden. STOLBA. Salze mit mehr $MnFl_2$ lassen sich nicht erhalten. MARIGNAC.

Löst man ein Gemenge von KFl, $KMnO_4$ und HNO_3 in W., so scheiden sich nach einigen Tagen viel goldglänzende Kristallblätter aus, welche K, Mn, Si (aus dem Glasgefäß stammend) und Fl enthalten. PHIPSON (*J. prakt. Chem.* **88**, (1863) 64).

Mit Glasflüssen liefert MnO blaßrote, Mn_2O_3 violette Gläser. Vgl. III, 1, Kap. *Silicium*; auch III, 2, 390.

E. *Mangano(calcium)magnesiumsilikat.* — Setzt man bei Darst. von Tephroit nach III, 2, 388 der Schmelze $CaCl_2$, $MgCl_2$ (oder $FeCl_2$) zu, so werden Mangansilikate der allgemeinen Formel $2RO,SiO_2$ erhalten, die 1% CaO, oder 3% FeO oder 9% MgO enthalten können. GORGEU (*Compt. rend.* **97**, (1883) 321).

F. *Mangano(ferro)berylliumsilikat mit Manganosulfid.* — Der *Helvin* kristallisiert kubisch in tetraedrischen Kristallen. D. 3.2. Härte 6 bis 6.5. Glas- bis harzglänzend. Durchscheinend gelb, ins Grüne und Braune.

	Helvin		C. GMELIN.	RAMMELSBERG.	TEICH (Mittel). a.	b.
3MnO	213	38.33	30.57	36.50	22.61	24.69
FeO			8.00	4.00	15.12	10.37
3BeO	75.7	13.62	12.03	11.46	13.51	10.45
$3SiO_2$	180	32.39	33.26	33.13	32.50	30.35
MnS	87	15.66	13.72	15.48	15.69	16.23
$3[(Mn,Fe)O,BeO,SiO_2],MnS$	555.7	100.00	97.58	100.57	99.43	92.09

Das BeO enthielt etwas Al_2O_3. C. GMELIN (*Pogg.* **3**, (1825) 53). RAMMELSBERG (*Pogg.* **93**, (1854) 453). — a derb, b zollgroße, tetraëdrisch-hemiedrische Kristalle, D. 3.23 bis 3.37. a enthielt noch 0.76 Al_2O_3, b noch 4.06 CaO, 0.68 MgO, 0.22 H_2O. N. TEICH (*Kokscharow's Materialien zur Min. Russlands* **5**, 320; *J. B.* **1869**, 1228). Im *Danalit* (vgl. Bd. IV, 1, *Eisen und Zink*; *Rammelsberg's Mineralchem.* 2. Aufl. 2, 461) ist das Mn meist durch Fe und Zn ersetzt.

G. *Aluminiummangansilicid.* — Ein solches erhielt A. KIESER (*Dissertation, Würzburg 1905*) durch Zusammenschmelzen von 44 T. Al, 7.9 T. $KMnO_4$ und 39.5 T. K_2SiFl_6 im PERROT'schen Ofen. (Vgl. MANCHOT u. KIESER (*Ann.* **337**, (1904) 360.)

H. *Manganoaluminiumsilikat.* $3MnO,Al_2O_3,3SiO_2$. — Natürlich als *Spessartin* (vgl. III, 1, Kap. Al und Si), zu den Thongranaten gehörig. — *Bildung* nach III, 1, Al und Si, oder man schmilzt ein inniges Gemenge von 1.5 g Pfeifenthon mit 20 bis 25 g trocknem $MnCl_2$ eine halbe Stunde bei heller Kirschrotglut in einem mit W.-Dampf gesättigten H-Strome, rührt die Schmelze zuweilen um und läßt langsam erkalten. Nach dem Behandeln der M. mit W., mit verd. und nötigenfalls mit w. 10%iger HCl, bis alle doppeltbrechenden Kristalle gelöst sind, bleiben die 0.5 bis 0.033 mm großen, hellgelben, einfachbrechenden Kristalle von Spessartin, D. 4.05, Härte 6 bis 7, zurück. Sie schmelzen in der Hitze zum rotbraunen Email, werden durch HCl nicht angegriffen und enthalten 21.25 Al_2O_3, 42.70 MnO, 36.10 SiO_2, Spuren CaO und MgO (ber. 20.75; 42,95; 36,30). GORGEU (*Compt. rend.* **97**, (1883) 1303; *J. B.* **1883**, 1881). — Im mineralischen Spessartin, dessen D. 3.80 bis 4.30, dessen Härte

mehr als 7, ist stets neben Manganooxyd FeO, zuweilen auch Fe_2O_3 vorhanden. S. die Analysen von v. KOBELL (*Sitzungsber. Bayr. Akad.* **1868**, 292; *J. B.* **1868**, 1007), PISANI (*Compt. rend.* **83**, 167; *J. B.* **1876**. 1240), TSCHERNYSCHOW (*Z. Kryst.* 7, 392; *J. B.* **1883**, 1880), NIKOLAJEW (*das.*), FONTAINE u. BRADBURY (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **25**, 338; *J. B.* **1883**, 1880), die älteren bei DANA (*Syst.* 6. Aufl. 437, 442, 1035).

J. *Mangansodalith* (*künstl.*). $MnO,Al_2O_3,2SiO_2,3H_2O$. — Man erhitzt 4 g Natriumnephelinhydrat mit 15 g $MnCl_2$ und 54 ccm W. 53 Stunden auf 190 bis 210°; oder man erhitzt 6 g desselben Nephelins mit 24 g $MnSO_4$ und 35 g W. auf 190 bis 193° während 56 Stunden. Amorph, hell fleischrot, in HCl unter Abscheidung flockiger SiO_2 lösl. THUGUTT (*Z. anorg. Chem.* **2**, (1892) 117).

		THUGUTT.	
MnO	20.42	19.85	20.46
Al_2O_3	28.90	29.55	29.39
$2SiO_2$	34.20	34.50	34.59
$3H_2O$	16.95	16.10	15.56
$MnO,Al_2O_3,2SiO_2,3H_2O$	100.47	100.00	100.00

K. *Mangani(ferri)aluminiumsilikat.* — $2[Al,Mn,Fe]_2O_3,3SiO_2,3H_2O$. — Der *Karpholith* bildet faserige Gruppen von monoklinen Nadeln mit einem Prismenwinkel von 68°33'. KENNGOTT. Seidenglänzend, gelb. D. 2.94. Härte 5 bis 5.5. Mehrere der Analysen von STROMEYER (*Unters.* 410), STEINMANN (*Schw.* **25**, 413), v. HAUER (*Dana's Syst.* **6**, Ed. 549), BÜLOWIUS u. LOSSEN (*Geol. Z.* **22**, 455; *J. B.* **1870**, 1305) zeigen einen Gehalt an Fluor.

Ueber manganreiche Varietäten von *Idokras* s. WEBSKY (*Pogg.* **79**, (1850) 166); von *Epidot* s. RAMMELSBERG (*Ber. Berlin. Akad.* **1873**, 437; IV, 1 Eisenmangansilikate, Piemontit, u. *Handb. der Mineralch.* 2. Aufl. 2, 593); von *Glimmer* s. IGELSTRÖM (*Jahrb. Miner.* **1872**, 296), KENNGOTT (*das.* **1873**, 56).

Mangan und Radium.

Radiummanganit. — Ist vielleicht der Träger der Aktivität der Baden-Badener Thermen. — Fällt man aus einer wenig $RaBr_2$ enthaltenden Lsg. zugesetztes Manganosalz als MnO_2 aus, so geht fast die gesamte Aktivität in den Nd. ein. ENGLER (*Z. Elektrochem.* **11**, 717, 721; *C.-B.* **1905**, 1572). Vgl. auch d. Bd. S. 53.

Mangan und Chrom.

A. *Legierung.* — Cr_2O_3 und MnO zu gleichen Teilen im Kohletiegel dem Gebläsefeuer ausgesetzt liefern eine luftbeständige Legierung, weder in HCl noch in HNO_3, nur bei längerem Kochen in Königswasser lösl. BACHMANN.

B. *Chromoxyd-Manganooxyd* (*Manganochromit*). *a*) MnO,Cr_2O_3. — Durch Glühen von 3 T. Cr_2O_3, 1.6 T. MnO und 5 T. B_2O_3 im Porzellanofen wird eine schwarze kristallinische M. erhalten, welche beim Behandeln mit h. konz. HCl halbmetallisch glänzende, eisengraue Reguläroktaeder zurückläßt. Gibt ein braunes Pulver. D. 4.87. Ritzt Quarz. Völlig beständig gegen SS., wird beim Schmelzen mit KOH und KNO_3 leicht zerlegt. EBELMEN. (*Mém. présentés par divers savants* **13**, 533; *Ann. Chim. Phys.* [3] **33**, (1851) 44).

			EBELMEN.
MnO	71	31.7	31.3
Cr_2O_3	153	68.3	69.1
MnO,Cr_2O_3	224	100.0	100.4

C. *Manganochromat.* — Weder K_2CrO_4 noch $K_2Cr_2O_7$ fällt die Manganosalze sogleich, doch bewirkt vorzüglich ersteres nach einiger Zeit einen braunschwarzen Nd. THOMSON. — In gemischten Lsgg. von Chromi- und Manganosalzen, in welchen das Verhältnis Cr : Mn genau gleich 8 : 1 ist, bringt überschüssiges Alkalihydrat keinen Nd. hervor, sondern nur eine smaragdgrüne Färbung der Lsg. Beim Stehen an der Luft, schneller beim Durchleiten von O bräunt sich dieselbe, ohne daß ein Nd. ausfällt, indem Oxydation des Mn eintritt; d diese beendet ist, beginnt sich auch das Cr zu oxydieren, bis 60% desselbe nat übergegangen sind, worauf sich allmählich eine dunkle Verb. niederschlä er das Verhältnis Cr : Mn konstant gleich 3 : 1 ist. Beim Behandeln mit F

H_2SO_4 löst sich Cr als Sulfat, während MnO_2 zurückbleibt. ANTONY u. PAOLI (*Gazz. chim. ital.* **32**, I, 518; *C.-B.* **1902**, II, 690); (daselbst auch über die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxydation). — a) *Basisches.* $2MnO,CrO_3,2H_2O$. (*Chrombraun.*) — Manganosalze werden durch K_2CrO_4 gelbbraun gefärbt und geben nach einiger Zeit einen dunkelbraunen Nd., der sich teils an den Wandungen des Gefäßes, teils als Haut auf der Flüssigkeit absetzt und bei größerer Verdünnung kristallinisch erscheint. U. Mk. bemerkt man zuerst die B. rotbrauner Körner, dann diejenige feiner Nadeln, die bei auffallendem Lichte chokoladebraun, bei durchfallendem satt braunrot sind. WARINGTON (*Phil. Mag. J.* **21**, (1842) 380). Aus kochenden Lsgg. von $MnSO_4$ und K_2CrO_4 erhält man das Salz als schwarzen, voluminösen, kristallinischen Nd., FREESE (*Pogg.* **140**, (1870) 253), als tiefbraunen, fast schwarzen Nd., getrocknet ein zartes, sich sammetartig anfühlendes Pulver von dunkelbrauner Farbe. (*Dingl.* **264**, 48; *C.-B.* **1887**, 736). — Das Manganchromat konnte von SCHULZE (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 154) nicht erhalten werden. Das beim Lösen von $MnCO_3$ in kalter Lsg. von CrO_3 im Verhältnis 1 zu 2 und Eindampfen im Vakuum entstehende tiefschwarze Pulver enthielt Cr_2O_3. Es besteht nach GRÖGER wahrscheinlich aus einem Gemenge von MnO_2 mit unl. Chromichromat. — Verliert die Hälfte des W. bei 180°, den Rest erst über 300°. FREESE. Gibt an KOH Chromsäure ab. Löst sich in HCl unter Chlorentw. zu einer braunen Flüssigkeit, die durch A. grün wird. Löst sich in verd. H_2SO_4 oder HNO_3 mit pomeranzengelber Farbe. WARINGTON. Etwas in W. lösl. GROUVELLE. Vgl. REINSCH (*Pogg.* **55**, (1842) 97).

	Bei 100°.		WARINGTON.	REINSCH.
2MnO	142	50.99	51.07	50.9
CrO_3	100.5	36.09	36.71	37.3
$2H_2O$	36	12.92	12.20	11.8
$2MnO,CrO_3,2H_2O$	278.5	100.00	99.98	100.0

FREESE bestätigte obige Formel. FAIRRIE (*Chem. Soc. Quart. J.* **4**, 300; *J. B.* **1851**, 352), welcher das Salz mit $MnCl_2$ darstellte, gibt die Formel $3Mn_2O_3$, Cr_2O_3, $3CrO_3$, $6H_2O$ (gef. 45.48% Mn_2O_3, 28.40 CrO_3, 10.78 H_2O).

b) *Normales?* — Wäßrige Chromsäure löst das Mn langsam unter Entw. von H(?), MnO und $MnCO_3$ schneller. — Nicht kristallisierbare, kastanienbraune Lsg., sauer reagierend, von scharfem, metallischem Geschmack. Läßt beim öfteren Abdampfen fast alles Mn in höherer Oxydationsstufe niederfallen. JOHN.

D. *Chromimanganit.* $Cr_2O_3,3MnO_2$. — Vermischt man Manganosalzlsgg. mit solchen von Natriumchromat, so entsteht eine klare, gelbbraune Flüssigkeit, die sich nach kurzer Zeit trübt und bald einen Nd. von dunkelbrauner Farbe abscheidet. Beim Erhitzen erscheint derselbe schneller. Er entsteht nach: 1) $MnSO_4 + Na_2CrO_4 = MnCrO_4 + Na_2SO_4$; 2) $3MnCrO_4 = Cr_2(MnO_3)_3 + CrO_3$. Mit verd. H_2SO_4 findet Rückbildung von CrO_3 statt, wobei sich höhere Mn-Oxyde ausscheiden. W. und NaOH wirken ähnlich. Der Körper enthält wechselnde Mengen W., das beim Trocknen nur unvollkommen fortgeht. GRÖGER (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 453).

E. *Chromimanganosulfat.* — Grünes Pulver, welches beim Erhitzen von F, b an der Luft entsteht. ETARD (*Compt. rend.* **86**, 1400; *J. B.* **1878**, 267).

F. *Chromimanganisulfat.* a) $3Mn_2(SO_4)_3,Cr_2(SO_4)_3$. — Man verfährt wie bei Darst. von Aluminiummanganisulfat (III, 2, 386), nur unter Anw. von 2 Mol. CrO_3 statt 1 Mol. $Al_2(SO_4)_3$. — Tief grüngelber Kristallsand, wird durch HCl unter Chlorentw. zersetzt. ETARD.

b) $Mn_2(SO_4)_3,Cr_2(SO_4)_3,2H_2SO_4$. — Wird statt a) erhalten, wenn man erkalten läßt, bevor sich Kristalle abscheiden. — Braune, etwas zerfließliche Blätter, in W. unter Zersetzung lösl., mit HCl Chlor entwickelnd. An der Luft erhitzt liefert es zuerst Salz E., dann ein weißes basisches Salz. ETARD.

G. *Ammoniummanganochromat.* $(NH_4)_2CrO_4,2MnCrO_4,4H_2O$. — Wird dargestellt wie das K-Salz (vgl. H) und gleicht diesem äußerlich, doch zersetzt es sich bereits bei 200°,

bei raschem Erhitzen unter schwacher Explosion. HENSGEN (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **4**, (1885) 212).

		HENSGEN.		
$(NH_4)_2O$	9.15	8.88	9.02	
MnO	25.12	25.21	25.26	
CrO_3	53.05	53.31	53.42	
H_2O	12.66 (Kristallwasser).	25.52	25.73	(Kristallw. + oxydiertem H des NH_3)
$(NH_4)_2CrO_4,2MnCrO_4,4H_2O$	99.98			

H. *Kaliummanganochromat.* α) $K_2CrO_4,MnCrO_4,2H_2O$. — Entsteht als braunschwarze, kristallinische, u. Mk. homogene M., wenn in eine vierfach n-Lsg. von K_2CrO_4 ein gleiches Vol. einer einfach n-Lsg. von $MnCl_2$ eingetropft wird. Wird durch W. unter Abscheidung brauner Ndd. zersetzt, gibt aber mit verd. H_2SO_4 eine klare, orangerote Lsg., enthält demnach kein Chromimanganit. (Vgl. D.) GRÖGER (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 459). Wurde von BREINL u. KLAUDY (*Mitt. technol. Gewerbemus. Wien* 1877, 55) mit 1 Mol. W. erhalten. — Aus einem Ueberschuß einer verdünnteren K_2CrO_4-Lsg. entstehen in der Kälte keine einheitlichen Verbb., GRÖGER, in der Siedehitze das unter D) erwähnte Chromimanganit, GRÖGER; BREINL u. KLAUDY.

β) $K_2CrO_4,2MnCrO_4,4H_2O$. — Ein solches wurde von HENSGEN (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **4**, (1885) 212) in der Weise erhalten, daß er den aus einer Mischung von K_2CrO_4 und $MnSO_4$ ausfallenden rotbraunen bis schwarzen Nd. mit konz. Lsg. von K_2CrO_4 auswusch, bis sich im Waschwasser H_2SO_4 nicht mehr nachweisen ließ, darauf mit A., schließlich mit HCl nachwusch, darauf in konz. h. Lsg. von CrO_3 auflöste (dies scheint GRÖGER, nach welchem sich der Körper nur zufällig bilden kann, unterlassen zu haben! EPHR.) und die Lsg. über H_2SO_4 verdunstete, oder indem er den Nd. mit einer konz. Lsg. von CrO_3 bei 180 bis 200° im Schießrohr erhitzte. Auszuwaschen mit K_2CrO_4, darauf mit W., A. und Ae. — Kristallinisches Pulver, braunviolett bis schwarzblau. Verliert bei 170 bis 180° die Hälfte des Kristallwassers, zersetzt sich beim Erhitzen nach $K_2CrO_4,2MnCrO_4 = K_2CrO_4 + 2MnO + Cr_2O_3 + O_3$. HENSGEN.

		HENSGEN.	
K_2O	15.82	15.12	14.97
MnO	23.29	23.55	23.42
CrO_3	49.54	49.90	49.77
H_2O	11.82	11.18	11.49
$K_2CrO_4,2MnCrO_4,4H_2O$	99.97	99.75	99.65

Verlor bei 170 bis 180° 5.63, 5.78, 5.66 H_2O, ber. für 2 Mol. 5.91; bei Rotglut 7.52, 7.44 O, ber. für 3 O : 7.88.

Mangan und Wolfram.

Durch Zusammenschmelzen der Oxyde der beiden Metalle mit Kohle im elektrischen Ofen ließ sich keine Legierung gewinnen. SARGENT (*J. Am. Chem. Soc.* **22**, 783; *C.-B.* 1901, I, 249).

A. *Manganowolframat.* a) $MnWO_4$. α) *Wasserfrei.* — Natürlich als *Hübnerit.* — 1. Man schmilzt 1 T. Na_2WO_4 mit 2 T. $MnCl_2$ und 2 T. NaCl in einem bedeckten Porzellantiegel, der in einem mit Magnesia halbgefüllten hessischen Tiegel steht, im Windofen zusammen und zieht die langsam erkaltete Schmelze mit W. aus. So erhält man schöne, hellgranatbraune, bis 2 mm lange, dicke, stark glänzende Kristalle. Nebenbei bilden sich gelbe Nadeln; bei 5 T. Na_2WO_4 auf 1 T. $MnCl_2$ und 16 T. NaCl entstehen schmutzig gelbgrüne Nadeln. GEUTHER u. FORSBERG (*Ann.* **120**, (1861) 273). Bei überschüssigem $MnCl_2$ bilden sich fast nur braungelbe, bis 8 mm lange, diamantglänzende Nadeln, bei überschüssigem Na_2WO_4 entsteht ein schmutzig kanariengelbes Kristallpulver, neben wenigen, aber 15 bis 20 mm langen, sehr dünnen, zerbrechlichen Nadeln. ZETTNOW (*Pogg.* **130**, (1867) 249). Pulver der braunen Kristalle dunkelkanariengelb, D. 6.7. GEUTHER u. FORSBERG. Die künstlichen Kristalle sind monoklin. a : b : c = 0.8315 : 1 : ?; β = ?. Beobachtete Formen: a {100}, b {010}, m {110}, d {$\bar{1}$02}. Meist Zwillinge nach a. (110) : (010) = *50°15'; (100) : ($\bar{1}$02) = *63°1'; (110) : (1$\bar{1}$0) = 79°35'. Auf b 17°52' Aus-

löschungsschiefe gegen die Kante mit a. GROTH u. ARZRUNI (*Pogg.* **149**, (1873) 236). Der *Hübnerit* bildet gewöhnlich strahlige und blättrige, braune Massen, auf den Bruchflächen diamantglänzend. D. 7.14. Härte 4.5.

β) *Mit 2 Mol.* H_2O. — Na_2WO_4 fällt aus neutralen Manganosalzen ein grauweißes Pulver, welches beim Glühen unter hellgelber Färbung W. verliert, dann bei starker Hitze unter Verlust des übrigen W. schmilzt (gef. 11 % Wasser; ber. 10.62). Das wasserhaltige Pulver gibt an KOH das Wolfram vollständig als Wolframat ab; es löst sich in warmer H_3PO_4 oder Oxalsäure, wenig in sd. Essigsäure, nicht in k. HCl. ANTHON (*J. prakt. Chem.* **9**, (1836) 339).

			GEUTHER u. FORSBERG (1).			ANTHON.	RIOTTE u. HÜBNER.	RODMAN.
	α.		1.	2.	3.	β. geglüht.	Hübnerit.	Hübnerit.
MnO	71	23.43	22.9	22.9	22.5	24.72	23.4	24.31
WO_3	232	76.57	76.2	77.0		75.28	76.4	FeO 0.24
$MnWO_4$	303	100.00	99.1	99.9		100.00	99.8	

1 braune, 2 gelbe, 3 grüne Kristalle. GEUTHER u. FORSBERG. RIOTTE u. HÜBNER bei CREDNER (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **24**, (1865) 370). RODMAN (*Dana's Syst.* 6. Ed. 982).

b) *Parawolframsaures.* $3MnO,7WO_3$ *oder* $5MnO,12WO_3$. — α) $3MnO,7WO_3,11H_2O$. — $5Na_2O,12WO_3$ fällt aus Manganosalzen ein weißes Pulver, ANTHON, einen schleimigen Nd., weiß mit einem Stich ins Gelbe. LOTZ (*Ann.* **91**, (1854) 64). — Wird beim Glühen unter Wasserverlust gelb, ANTHON, strohgelb, LOTZ. Das über konz. H_2SO_4 getrocknete Salz verliert bei 100° 2.79 % W. ($5H_2O$ = 2.63), beim Glühen im ganzen 9.44 %, LOTZ; 9 %, ANTHON (ber. 9.36). Das geglühte Salz enthält 11.42 % MnO (ber. 11.31), LOTZ, 13.19 %, ANTHON. — Löst sich in wss. H_3PO_4, $H_2C_2O_4$ oder HNO_3; letztere Lsg. trübt sich beim Kochen unter Abscheidung von gelbem Wolframtrioxydhydrat. ANTHON. Nach ANTHON $MnO,2WO_3,3H_2O$.

β) $3MnO,7WO_3,20H_2O$ *oder* $5MnO,12WO_3,34H_2O$. — Man setzt Natriumparawolframatlsg. zu der Lsg. eines Manganosalzes. Amorphes, weißes, unschmelzbares Pulver. Nach dem Glühen gelbgrün gefärbt. GONZALEZ (*J. prakt. Chem.* [2] **36**, (1887) 48).

							GONZALEZ.	
MnO	213	9.69		355	8.47	10.10	9.39	10.00
WO_3	1624	73.92		2784	74.22	74.02	74.10	74.12
H_2O	360	16.39		612	16.31	16.39	16.36	16.39
3 : 7 : 20	2197	100.00	5 : 12 : 34	3751	100.00	100.41	99.85	100.51

Die Analysenresultate erlauben keine Entscheidung zwischen den beiden möglichen Formeln. GONZALEZ.

c) *Manganotriwolframat.* — Manganoacetat wird durch Natriumtriwolframat nicht gefällt. Die gelblich werdende Lsg. gibt auf Zusatz von A. einen gelblich weißen Nd., welcher sich allmählich zu einem wachsgelben, etwas durchscheinenden Teig ansammelt; dieser wird durch k. und besonders durch h. W. in Manganodi-und -tetrawolframat zersetzt. (Vgl. jedoch bei „Wolframsauren Salzen" Bd. III, 1.) LEFORT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **17**, (1879) 480).

	Bei 100° getrocknet.		LEFORT (Mittel).
MnO	71	8.28	8.51
$3WO_3$	696	81.22	80.95
$5H_2O$	90	10.50	10.54
$MnO,3WO_3,5H_2O$	857	100.00	100.00

d) *Manganometawolframat.* $MnO,4WO_3,10H_2O$. — Durch doppelte Umsetzung zwischen dem Ba-Salz und $MnSO_4$. SCHEIBLER (*J. prakt. Chem.* **83**, 316; *J. B.* **1861**, 221). Sll. in W., kristallisiert aus sirupöser Lsg. in ziemlich großen, quadratischen, reinen Oktaedern, die im reflektierten Lichte schmutzig rosa, im durchfallenden bernsteingelb sind. Gemessen: (111) : (11$\bar{1}$) = *109°3'; (111) : ($\bar{1}$11) = 109°42'. Optisch einachsig, positiv, ziemlich starke Doppelbrechung. Ist isomorph mit dem analogen Cd- und Na-Salz, auffallender Weise auch mit dem K-, Rb- und NH_4-Salz, eine isomorphe Mischung mit dem Na-Salz enthielt 1 Mol. MnO auf 2 Mol. Na_2O. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. min.* **15**, (1892) 82). Unveränderlich an der Luft, verlor bei 105° 10.61 H_2O (ber.

für 7 Mol. 10.69), beim Calcinieren 15.60% (ber. für 10 Mol. 15.26). WYROUBOFF. SCHEIBLER's Salz verlor hierbei 15.29% H_2O.

B. *Ammoniummanganiwolframat.* $4(NH_4)_2O,Mn_2O_3,12WO_3,23H_2O$. — Man kocht zwölf Stunden lang 15 g Ammoniumparawolframat in 1 l W. mit einem Ueberschuß von Manganoxyd, dargestellt durch Einleiten von Cl in eine Suspension von $MnCO_3$ bei Zimmertemp. Die heiße, rosafarbene Lsg. wird nach dem Filtrieren auf ein geringes Vol. eingedampft, worauf sie nach einigen Stunden kristallisiert. Große, rotgefärbte Oktaeder, ll. in W., aus dem sie umkristallisiert wurden. ROGERS u. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1475).

	ROGERS u. SMITH.
$4(NH_4)_2O$	5.77
Mn_2O_3	4.48
$12\,WO_3$	78.24
$23\,H_2O$	11.51
$4(NH_4)_2O,Mn_2O_3,12WO_3,23H_2O$	100.00

C. *Wolframmanganosulfid.* $MnWS_4$? — Löst sich in W. mit gelber Farbe. BERZELIUS.

D. *Manganoborowolframat.* $2MnO,2H_2O,B_2O_3,9WO_3,15H_2O$. — Schöne, rosafarbene, wegen ihrer raschen Veränderlichkeit an der Luft nicht meßbare Kristalle. $D.^{19}$ der gesättigten Lsg. ca. 3.19. KLEIN (*Compt. rend.* **93**, (1881) 492; *Bull. soc. chim.* [2] **36**, (1881) 205).

E. *Kaliummanganowolframat.* $3K_2O,2MnO,12WO_3,16H_2O$. — Durch Vermischen äquimolekularer Lsgg. von $MnSO_4$ und $5K_2O,12WO_3$. Weißer Nd., etwas gelblich; rhomboidale mikroskopische Prismen, stark lichtbrechend. Völlig unl. in W. Verlor bei 100° $5.21H_2O$, ber. für 10 Mol. 5.15. HALLOPEAU (*Compt. rend.* **127**, (1898) 621; *Bull. soc. chim.* [3] **19**, 955).

F. *Natriummanganoparawolframat.* $3Na_2O,3MnO,14WO_3,36H_2O$. — Man mischt auf etwa 70° erwärmte Lsgg. gleicher Moleküle $MnSO_4$ und $3Na_2O,7WO_3,16H_2O$. Scheidet sich teils sofort, der Hauptmenge nach erst nach dem Erkalten aus. Weißes, resp. schwach gelblich gefärbtes, kristallinisches Salz. v. KNORRE (*Ber.* **19**, (1886) 826).

			v. KNORRE.	
$3Na_2O$	186	4.33		4.51
$3MnO$	213	4.96	4.31	4.25
$14WO_3$	3248	75.62	75.83	75.85
$36H_2O$	648	15.09	15.58	15.69
$3Na_2O,3MnO,14WO_3,36H_2O$	4295	100.00		100.30

G. $3Na_2O,MnO_2,5WO_3,18H_2O$. — 100 g käufl. Natriumwolframat, in 100 g W. gelöst, werden bei Siedetemp. mit 5 g $MnSO_4$ in 10 g W. versetzt und zu dem ausfallenden Nd. 14 g Natriumpersulfat zugefügt. Die sich rot färbende Flüssigkeit wird eine Viertelstunde lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers im Sieden gehalten, sodann mit dem gleichen Vol. W. verdünnt, ausgeschiedenes MnO_2 abfiltriert und langsam abgekühlt. Kristalle von der Farbe des Kaliumbichromats, wenn mikrokristallinisch etwas gelblicher. In heißem W. ziemlich ll., in Lsg. beim Kochen unter Abscheidung von MnO_2 zersetzlich, ebenso bei mehrtägigem Stehen in der Kälte. Nicht aus W., wohl aber aus einer Lsg. von Natriumwolframat umkristallisierbar. Die Lsg. gibt mit den meisten Metallsalzlsgg. Ndd., auch mit Lsgg. von K-Salzen eine amorphe rote Fällung. — Poly- und Metawolframate geben ähnliche Salze. — Wird als „Doppelsalz von Natriummangantetrawolframat mit Natriumwolframat" oder als „komplexes Doppelsalz der manganigen Säure und der Wolframsäure" von der Konstitution $\overset{IV}{Mn}(WO_4Na)_4,Na_2WO_4$ aufgefaßt. JUST (*Ber.* **36**, (1903) 3619).

		JUST.
Na_2O	10.58	10.73
WO_3	66.00	65.93
MnO_2	4.95	4.91
H_2O	18.44	18.05
$3Na_2O,MnO_2,5WO_3,18H_2O$	99.97	99.72

act. O 0.841, ber. 0.91.

H. *Natriummanganopyrophosphorwolframat.* $6Na_2O,3MnO,P_2O_5,14WO_3,36H_2O$. — Eine Mischung von $5Na_2O,12WO_3$ und überschüssigem $Mn_2P_2O_7$ wird einige Stunden im Wasserbade in einer geschlossenen Flasche erhitzt. (Enthält dann wohl nicht mehr Pyrophosphat. EPHR.). Die tief orangefarbene Lsg. setzt beim Verdampfen schöne Kristalle ab, die umkristallisiert wurden. Orangebräunlich, an trockener Luft verwitternd. GIBBS (*Am. Chem. J.* **17**, (1895) 89).

			GIBBS.
$6Na_2O$	372	8.04	7.68
$3MnO$	213	4.62	4.97
P_2O_5	142	3.07	3.16
$14WO_3$	3248	70.25	69.89
$36H_2O$	648	14.02	14.34
$6Na_2O,3MnO,P_2O_5,14WO_3,36H_2O$	4623	100.00	100.04

J. *Ammoniumnatriummanganopyrophosphorwolframat.* $5(NH_4)_2O,2Na_2O,6MnO,2P_2O_5,28WO_3,43H_2O$. — Durch Umsetzung des vorigen mit NH_4Cl und Umkristallisieren. Orangefarbene Prismen, ll. in kaltem und heißem Wasser. GIBBS.

			GIBBS.
$2Na_2O$	170	2.03	2.16
$6MnO$	426	5.09	5.39
$2P_2O_5$	284	3.40	3.13
$28WO_3$	6496	77.67	77.76
$10NH_3$	124	1.48	1.56 (Diff.)
$48H_2O$	864	10.33	10.00
$5(NH_4)_2O,2Na_2O,6MnO,2P_2O_5,28WO_3,43H_2O$	8364	100.00	100.00

Mangan und Molybdän.

A. *Legierung.* — Durch Zusammenschmelzen der Oxyde der beiden Metalle mit Kohle im elektrischen Ofen. SARGENT (*J. Am. Chem. Soc.* 22, 783; *C.-B.* **1901**, I, 249).

B. *Manganomolybdat.* — Kaliummolybdat fällt $MnCl_2$ bräunlich-weiß. Der Nd. löst sich in 40 bis 50 T. W. RICHTER.

a) *Normales.* $MnMoO_4$. — α) *Wasserfrei.* Man schmilzt 1 T. Natriummolybdat mit 3 T. $MnCl_2$ und 2 NaCl zusammen. Beim Auswaschen der Schmelze bleiben ziemlich große, schmutzig gelbe Kristalle zurück, deren Form an Bitterspat erinnert, und die aus sehr kleinen, anscheinend monoklinen Tafeln zusammengesetzt sind. — Schmilzt vor dem Lötrohr zu einer braunen kristallinischen M., welche Aehnlichkeit zeigt mit rotbraunen Blättchen und Nadeln, die sich zuweilen neben den gelben Kristallen bilden. Während letztere sich in k. verd. HCl lösen, werden die braunen Kristalle nicht dadurch angegriffen. Die braunen Kristalle enthalten kein Cl und zerfallen beim Erhitzen zu gelbem Pulver. H. SCHULTZE (*Ann.* **126**, (1863) 54).

			SCHULTZE.
MnO	71	33.03	32.47
MoO_3	144	66.97	
$MnMoO_4$	215	100.00	

β) *Mit 1 Mol. H_2O.* — 1. Manganioxydfreies $MnCO_3$ verwandelt sich bei der Behandlung mit $K_2O,3MoO_3$ oder $Na_2O,3MoO_3$ (Bd. III, 1) in ein weißes, schweres Pulver, aus mikroskopischen prismatischen Tafeln bestehend. STRUVE (*Bull. Petersb. Akad.* **12**, 142; *J. B.* **1854**, 348). — 2. Durch Umsetzung berechneter Mengen von Ammoniumparamolybdat und Manganonitrat als amorphes Pulver, welches bei kurzem Kochen in der Mutterlauge kristallinisch wird. COLORIANO (*Bull. soc. chim.* [2] **50**, (1888) 451). — Verliert bei 100° kein W.; bei höherer Temp. wird es wasserfrei und hellbräunlich. Swl. in sd. W. Längere Zeit mit $K_2O,3MoO_3$ oder $Na_2O,3MoO_3$ ge-

kocht, verwandelt es sich in ein nicht weiter untersuchtes lösliches Doppelsalz, das beim Abdampfen kristallisiert. STRUVE.

	Bei 100°.		STRUVE.	COLORIANO.	
MnO	71	30.47	31.41	30.42	30.91
MoO_3	144	61.80	60.85	62.08	61.35
H_2O	18	7.73	7.82	7.50	7.70
$MnMoO_4,H_2O$	233	100.00	100.08	100.00	99.96

γ) Mit $^5/_3$ Mol. H_2O. — Durch längeres Stehen des Dekahydrates an der Luft. Fast weiße, kristallinische, in W. unl. Täfelchen. MARCKWALD (*Dissert. Basel-Berlin* **1895**, 63).

		MARCKWALD.
MnO	28.99	29.22
MoO_3	58.77	58.25
H_2O	12.24	12.53
$3(MnO,MoO_3),5H_2O$	100.00	100.00

Verlor bei 50° 3.25% H_2O, bei 120° dann nichts mehr.

δ) Mit 10 Mol. H_2O. — Aus äquivalenten Mengen Na_2MoO_4 und $MnSO_4$ in Lsg. Weißlich gelber, käsiger, in W. unl. Nd. MARCKWALD (*Diss. Basel-Berlin* **1895**, 62).

		MARCKWALD
MnO	17.98	17.89
MoO_3	36.45	36.55
$10H_2O$	45.57	45.56
$MnO,MoO_3,10H_2O$	100.00	100.00

C. *Saure Ammoniummanganomolybdate.* — *α)* $2[(NH_4)_2O,MnO,3MoO_3],5H_2O$. — Kristallisiert aus verd. k. Lsgg. von 15 g $MnSO_4$ und der entsprechenden Menge $3(NH_4)_2O,7MoO_3$ in je 100 ccm W. nach längerem Stehen über H_2SO_4 in orangegelben Kristallen, die sich beim Kochen mit W. unter Abscheidung von normalem Molybdat zersetzen. MARCKWALD.

		MARCKWALD.
$2(NH_4)_2O$	8.66	8.43
2MnO	11.84	12.36
$6MoO_3$	72.00	72.13
$5H_2O$	7.60	7.08
$2[(NH_4)_2O,MnO,3MoO_3],5H_2O$	100.00	100 00

β) $(NH_4)_2O,3MnO,6MoO_3,16H_2O$. — Durch fünfstündiges Erhitzen von $MnSO_4$ und $3(NH_4)_2O,7MoO_3$ in Lsg. bei 150° im Schießrohr. Gelblich weiße, prismatische Kristalle, durch W. zersetzlich. MARCKWALD.

		MARCKWALD.
$(NH_4)_2O$	3.67	3.72
3MnO	15.03	15.22
$6MoO_3$	60.97	60.54
$16H_2O$	20.33	20.52
$(NH_4)_2O,3MnO,6MoO_3,16H_2O$	100.00	100.00

Verlor bei 100° 12.05% H_2O.

γ) $(NH_4)_2O,2MnO,6MoO_3,16H_2O$. — Man mengt die Lsg. von 25 g $MnSO_4$ und die äquivalente Menge $3(NH_4)_2O,7MoO_3$ in je 50 ccm W. gelöst in der Kälte miteinander. Kristallisiert innerhalb 36 Stunden in blumenkohlähnlichen braunroten Massen; unter dem Mikroskop feine, homogene Nadeln, die an der Luft zu einem gelblichen, kristallinischen Pulver zerfallen und bei 100° alles W. abgeben. Zersetzt sich mit W. unter Abscheidung des normalen Salzes. MARCKWALD.

		MARCKWALD.
$(NH_4)_2O$	3.86	3.81
2MnO	10.55	10.65
$6MoO_3$	64.19	64.50
$16H_2O$	21.40	21.08
$(NH_4)_2O,2MnO,6MoO_3,16H_2O$	100.00	100.04

δ) $3(NH_4)_2O,2MnO,12MoO_3,22H_2O$. — Durch Verdunsten der Mutterlauge von γ) über H_2SO_4. Hexagonale, gelbe Blättchen. Marckwald.

		Marckwald.
$3(NH_4)_2O$	6.44	6.45
$2MnO$	5.86	5.78
$12MoO_3$	71.35	71.28
$22H_2O$	16.35	16.49
$3(NH_4)_2O,2MnO,12MoO_3,22H_2O$	100.00	100.00

D. *Natriummanganodimolybdat.* $2Na_2O,MnO,6MoO_3,19H_2O$. — Bei Einw. einer Lsg. von $Na_2O,2MoO_3$ auf eine Lsg. von $MnSO_4$ in der Kälte entsteht kein Nd.; beim Erwärmen fällt normales Molybdat aus, aus dessen Mutterlauge beim Verdunsten über H_2SO_4 die Verbindung in gelblich weißen Nadeln kristallisiert. Marckwald.

		Marckwald.
$2Na_2O$	8.65	8.82
MnO	5.06	4.89
$6MoO_3$	61.67	61.87
$19H_2O$	24.62	24.42
$2Na_2O,MnO,6MoO_3,19H_2O$	100.00	100.00

E. *Permanganmolybdate* (Nomenklatur nach Friedheim u. Samelson). — *Geschichtliches und Theoretisches.* — Bei einem Versuch, den Alaunen entsprechende Molybdänverbindungen darzustellen, erhielt Struve (1854) Körper von der allgemeinen Form $3R^I_2O,R^{III}_2O_3,12MoO_3,xH_2O$ (R^I = K oder NH_4; R^{III} = Fe,Al,Cr).

Analoge Manganverbindungen konnten von ihm nicht erhalten werden. Er beschreibt vielmehr nur Körper von der Zusammensetzung $5R^I_2O,Mn_2O_3,16MoO_3,12H_2O$. — Die letzteren wurden von Péchard (1897) einer erneuten Untersuchung unterzogen, welcher für diese Verbindungen die allgemeine Formel $3R^I_2O,MnO_2,12MoO_3,xH_2O$ aufstellte und eine dazugehörende freie Säure (vgl. I, b) erhalten haben will.

Rosenheim u. Itzig (1898) wiederholten die Péchard'schen Versuche, erhielten eine NH_4-K-Verbindung von der Zusammensetzung $2(NH_4)_2O,K_2O,Mn_2O_3,10MoO_3,5H_2O$ (S. 405) und durch Umsetzung dieser mit KCl eine Verbindung $3K_2O,MnO_2,8MoO_3,5H_2O$. (S. 403).

Bei einer Wiederholung und ausführlichen Ergänzung dieser Arbeiten gelang es Friedheim u. Samelson (1900) auf verschiedenem Wege (vgl. bei den einzelnen Verbb.) eine ganze Reihe hierher gehörender Körper zu gewinnen, deren Zusammensetzung aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

1.	$2(NH_4)_2O$	. MnO_2 .	7 MoO_3	II. a. (S. 400).
2.	$3K_2O$	. MnO_2 .	8 MoO_3	III. a. und b. (S. 403).
3.	$3[(NH_4)_2K_2]O$	. MnO_2 .	8 MoO_3	IV. a. (S 405).
4.	$3[K,Na,Mn]O$	. MnO_2 .	8 MoO_3	V. d. (S 407).
5.	$3(NH_4)_2O$	. MnO_2 .	9 MoO_3	II. b. (S. 400, 401).
6.	$3K_2O$	. MnO_2 .	9 MoO_3	III. c. (S. 403).
7.	$3[Na,Mn]O$	. MnO_2 .	9 MoO_3	V. c. (S. 407).
8.	$3[(NH_4)_2,Mn]O$	. MnO_2 .	9 MoO_3	II. c. (S. 401).
9.	$3[(NH_4)_2,K_2,Mn]O$	. MnO_2 .	9 MoO_3	IV. b. (S 405).
10.	$3[K_2Mn]O$	. MnO_2 .	9 MoO_3	III. d. (S. 404).
11.	$3[(NH_4)_2Mn]O$	. MnO_2 .	10 MoO_3	II. e. (S. 402).
12.	$3[(NH_4)_2K_2Mn]O$	. MnO_2 .	10 MoO_3	IV. d. (S. 406).
13.	$4[(NH_4)_2Mn]O$	. MnO_2 .	10 MoO_3	II. d. (S. 401).
14.	$4[(NH_4)_2MnK_2]O$	. MnO_2 .	10 MoO_3	IV. e. (S. 406).
15.	$4(NH_4)_2O$	. MnO_2 .	11 MoO_3	II f. (S. 402).
16.	$4[K_2Mn]O$	. MnO_2 .	11 MoO_3	III. e. (S. 404).
17.	$4[(NH_4)_2Mn]O$	. MnO_2 .	11 MoO_3	II. g. (S. 402).

Sämtliche Verbb. sind Derivate des Mangandioxyds, „Permanganmolybdate" genannt, mit wechselnden Mengen MoO_3 und Basis und in letzterer kann ein Teil des K_2O, Na_2O oder $(NH_4)_2O$ durch MnO vertreten

sein. Offenbar steht die beobachtete regelmäßige Aenderung der Zus. in Beziehung zu derjenigen der sauren Molybdate.

Die von ROSENHEIM u. ITZIG beschriebene Verb. (s. o.) hat vermutlich die Zus. $2(NH_4)_2O,MnO,MnO_2,10MoO_3,xH_2O$ (S. 405, c) gehabt, diejenige von PÉCHARD war $3(NH_4)_2O,MnO,MnO_2,11MoO_3,9H_2O$. (S. 402, h). FRIEDHEIM u. SAMELSON.

I. *Manganimolybdänsäure.* (?) a) $2Mn_2O_3,MoO_3,4H_2O$ (?) — Kocht man zur Bildung von Ammoniummanganimolybdat (II i, S. 403) $3(NH_4)_2O,7MoO_3$ mit $Mn(OH)_2$ und versucht das Ungelöste auszuwaschen, so löst sich der Rückst., wenn keine anderen Salze mehr vorhanden sind, mit tiefbrauner Farbe in W. Diese Lsg. läßt beim Abdampfen auf dem Wasserbade I. a. als dunkelbraunschwarze, glänzende, amorphe M. zurück, in W. ll., daraus durch Salzlsgg., z. B. NH_4Cl, fällbar. NH_3 zerlegt in Ammoniummolybdat und in Manganioxydhydrat. Bildet sich auch bei der Zersetzung von III. d. und II. i. durch Kochen mit Wasser. STRUVE.

	Bei 100°.	STRUVE.
$2Mn_2O_3$	59.40	61.77
MoO_3	27.07	23.43
$4H_2O$	13.53	14.80
$2Mn_2O_3,MoO_3,4H_2O$?	100.00	100.00

b) $MnO_2,12MoO_3,10H_2O$. (?) — Durch Umsetzung des in W. suspendierten Ba-Salzes mit der berechneten Menge H_2SO_4. Die dunkelrote Flüssigkeit hinterläßt beim Verdampfen im Vakuum eine schwarze, glänzende M. von glasigem Bruch ohne erkennbare Kristallisation. Lösl. in W. und A., scheidet beim Versetzen mit Alkali MnO_2 aus. PÉCHARD (*Compt. rend.* **125**, (1897) 31). ROSENHEIM u. ITZIG (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1898) 81) bestreiten die Existenz dieses Körpers.

II. *Ammoniumpermanganmolybdate und Ammoniummanganopermanganmolybdate.* a) $2(NH_4)_2O,MnO_2,7MoO_3,5H_2O$. — Man verfährt wie bei b, β), verwendet aber H_2O_2 von 18.5%. Die rote Verbindung muß von beigemengtem gelben Manganoammoniummolybdat mechanisch getrennt werden. FRIEDHEIM u. SAMELSON.

			FRIEDHEIM u. SAMELSON.
$2(NH_4)_2O$	104	8.07	8.28
MnO_2	87	6.74	6.76
$7MoO_3$	1008	78.20	78.44
$5H_2O$	90	6.98	6.52 (Diff.)
$2(NH_4)_2O,MnO_2,7MoO_3,5H_2O$	1289	99.99	100.00

b) $3(NH_4)_2O,MnO_2,9MoO_3$. α) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Man versetzt 300 ccm einer 25%igen wss. Lsg. von Ammoniumparamolybdat mit 25 ccm einer 2.8%igen Lsg. von Manganiacetat in Eisessig. Das Gemenge färbt sich zuerst hellgelb, beim Erhitzen zum Sieden mehr und mehr rot, schließlich rubinrot. Beim Erkalten kristallisieren prachtvoll glänzende Oktaeder. FRIEDHEIM u. ALLEMANN (*Mitt. d. naturf. Ges. Bern* **1904**, 23).

			FRIEDHEIM u. ALLEMANN.
$3(NH_4)_2O$	156	9.47	9.30
MnO_2	87	5.28	5.16
$9MoO_3$	1296	78.69	78.54
$6H_2O$	108	6.56	7.00 (Diff.)
$3(NH_4)_2O,MnO_2,9MoO_3,6H_2O$	1647	100.00	100.00

β) *Mit 7 Mol. H_2O.* — 1. Man fügt zu 100 ccm einer konz. Lsg. von $MnCl_2$ 1.8 l einer gleichfalls konz. Lsg. von Ammoniumparamolybdat und sodann 800 ccm H_2O_2 von 2.5%; die stark gelb gewordene Flüssigkeit wird sodann längere Zeit auf der Flamme gekocht, wobei sie sich unter starker O-Abgabe und Ausscheidung von normalem Manganomolybdat tief rot färbt, und wird dann siedend heiß filtriert. Kristallisiert beim Abkühlen in homogenen, kleinen, roten, glänzenden Oktaedern. FRIEDHEIM [u. SAM]ELSON (*Z. anorg. Chem.* **24**, (1900) 67).

			Friedheim u. Samelson.
$3(NH_4)_2O$	156	9.33	9.53
MnO_2	87	5.24	5.50
$9MoO_3$	1296	77.84	77.68
$7H_2O$	126	7.57	7.29 (Diff.)
$3(NH_4)_2O,MnO_2,9MoO_3,7H_2O$	1665	99.98	100.00

Disp. O : 0.98 %; Mn : O disp. = 0.063 : 0.061 = 1 : 1.

γ) *Mit 8 Mol. H_2O.* — Darstellung genau wie die der NH_4-Verbindung f) (S. 402), wenn man ein Manganoxyd benutzt, welches durch Fällen von $MnCl_2$ mit ammoniakalischem H_2O_2 erhalten wurde. Friedheim u. Samelson.

			Friedheim u. Samelson.
$3(NH_4)_2O$	156	9.27	9.13
MnO_2	87	5.17	5.41 (entspr. 0.942 disp. O.)
$9MoO_3$	1296	77.00	77.37
$8H_2O$	144	8.34	
$3(NH_4)_2O,MnO_2,9MoO_3,8H_2O$	1683	99.78	

c) $3[(NH_4)_2,Mn]O,MnO_2,9MoO_3$, *mit* 6 *oder* $7H_2O$. — α) Auf 1500 ccm einer kaltgesätt. Lsg. von Ammoniumparamolybdat läßt man 150 ccm einer $MnCl_2$-Lsg. einwirken, die im Lit. 75 g wasserfreies Salz enthält. Zu der gelb gefärbten Fl. setzt man dann in der Kälte 150 ccm einer kaltgesätt. Lsg. von Ammoniumpersulfat hinzu, erhitzt dann kräftig zum Sieden, wobei unter O-Entw. Rotfärbung eintritt, und filtriert, worauf aus dem Filtrat gelbrote, glänzende Kristalle entstehen. Friedheim u. Allemann (*Mitt. d. naturf. Ges. Bern* **1904**, 23).

			Friedheim u. Allemann.
$^{129}/_{44}(NH_4)_2O$	151.68	9.11	9.10
$^{3}/_{44}MnO$	4.73	0.29	0.29
MnO_2	87.00	5.22	5.09
$9MoO_3$	1296.00	77.81	77.86
$7H_2O$	126.00	7.59	7.66 (Diff.)
$[^{129}/_{44}(NH_4)_2O,^{3}/_{44}MnO],MnO_2,9MoO_3,7H_2O$	1665.41	100.02	100.00

β) Man arbeitet wie bei c, α), vermindert jedoch den Mo-Gehalt um ein Viertel. Friedheim u. Allemann.

			Friedheim u. Allemann.
$3[^{60}/_{61}(NH_4)_2O]$	153.44	9.31	9.03
$3[^{1}/_{61}MnO]$	3.49	0.38	0.21
MnO_2	87.00	5.28	5.15
$9MoO_3$	1296.00	78.64	78.72
$6H_2O$	108.00	6.55	6.90 (Diff.)
$3[^{60}/_{61}(NH_4)_2O,^{1}/_{61}MnO],MnO_2,9MoO_3,6H_2O$	1647.93	100.16	100.00

γ) Kristallisiert nach 24-stündigem Stehen aus der Mutterlauge von IV, b, α). (S. 405.) Dunkelrote Kristalle. Friedheim u. Allemann.

			Friedheim u. Allemann.
$3[^{81}/_{82}(NH_4)_2O]$	154.09	9.35	9.18
$3[^{1}/_{82}MnO]$	2.63	0.16	0.16
MnO_2	87	5.28	5.31
$9MoO_3$	1296	78.65	78.94
$6H_2O$	108	6.55	6.31 (Diff.)
$3[^{81}/_{82}(NH_4)_2O,^{1}/_{82}MnO],MnO_2,9MoO_3,6H_2O$	1647.72	99.99	100.00

d) $4[(NH_4)_2,Mn]O,MnO_2,10MoO_3,6H_2O$. — Zu Ammoniumpermolybdat, $3(NH_4)_2O,5MoO_3,2MoO_4,6H_2O$, (Lsg. von 6 g in 250 ccm W.) wird eine dem NH_4-Gehalt äquivalente Menge $MnCl_2$ gegeben und kurze Zeit auf freier Flamme zum Sieden erhitzt. Normales Manganomolybdat fällt aus, welches abfiltriert wird, worauf man das Filtrat nach nochmaligem Kochen erkalten läßt. Glänzende, rote Rhomboeder. Friedheim u. Samelson (*Z. anorg. Chem.* **24**, (1900) 74).

			Friedheim u. Samelson.
$3.4(NH_4)_2O$	176.80	9.53	8.83
$0.6MnO$	42.60	2.29	2.20
MnO_2	87	4.70	4.75
$10MoO_3$	1140	77.69	77.52
$6H_2O$	108	5.83	6.70 (Diff.)
$[3.4(NH_4)_2O,0.6MnO],MnO_2,10MoO_3,6H_2O$	1854.40	100.04	100.00

Disp. O: 0.875 %; Mn : O disp. = 0.086 : 0.055 = 8 : 5.

e) $3[(NH_4)_2,Mn]O,MnO_2,10MoO_3,10H_2O$. – α) Man verreibt die Verb. $2[(NH_4)_2O,MnO,3MoO_3],5H_2O$ (vgl. S. 398) fein mit W. und versetzt das sd. Gemenge tropfenweise mit $KMnO_4$. Das sich anfangs ausscheidende normale Manganomolybdat geht wieder in Lsg., worauf schließlich Mangandioxydhydrat ausfällt. Aus dem tiefroten Filtrat kristallisieren beim Erkalten schöne, rotglänzende Rhomboeder. Friedheim u. Samelson.

			Friedheim u. Samelson.
$^{30}/_{13}(NH_4)_2O$	120	6.40	6.8
$^{9}/_{13}MnO$	49.14	2.62	2.8
MnO_2	87	4.63	4.71
$10MoO_3$	1440	76.75	76.28
$10H_2O$	180	9.59	9.41 (Diff.)
$[^{30}/_{13}(NH_4)_2O,^{9}/_{13}MnO],MnO_2,10MoO_3,10H_2O$	1876.14	99.99	100.00

β) Arbeitet man wie zur Darstellung von IV, d, α), (S. 406) benutzt man aber die 3 ½ fache Menge Ammoniumparamolybdat, so erhält man einen Körper, welcher dasselbe Verhältnis von $MnO_2 : MoO_3$ wie α) aufweist, aber nur sehr geringe Mengen MnO enthält. Friedheim u. Samelson.

			Friedheim u. Samelson.
$^{20}/_{7}(NH_4)_2O$	149.16	8.13	8.74
$^{1}/_{7}MnO$	10.40	0.55	0.42
MnO_2	87	4.75	4.73
$10MoO_3$	1440	78.68	78.44
$8H_2O$	144	7.87	7.67 (Diff.)
$[^{20}/_{7}(NH_4)_2O,^{1}/_{7}MnO],MnO_2,10MoO_3,8H_2O$	1830.56	99.98	100.00

f) $4(NH_4)_2O,MnO_2,11MoO_3,7H_2O$. — Man erhitzt reines Mangandioxydhydrat, dargestellt nach Forchhammer (vgl. S. 254), mit einer wss. Lsg. von Ammoniumparamolybdat und 12 Mol. MoO_3 vier Monate lang auf dem Wasserbade und verdampft nach Abfiltrieren des unzersetzten Dioxydhydrates bei 70°, worauf sich das Salz beim Erkalten abscheidet. Friedheim u. Samelson.

			Friedheim u. Samelson.
$4(NH_4)_2O$	208	10.37	10.21
MnO_2	87	4.34	0.784 disp. O = 4.52 MnO_2
$11MoO_3$	1584	79.00	78.95
$7H_2O$	108	6.28	10.06 (Diff.)
$4(NH_4)_2O,MnO_2,11MoO_3,7H_2O$	1987	99.99	100.004

g) $4[(NH_4)_2,Mn]O,MnO_2,11MoO_3,8H_2O$. — Man arbeitet wie zur Darstellung des Körpers 3 : 1 : 9 (vgl. S. 400; II, b β), verwendet jedoch H_2O_2 von 3 %, also 20 % mehr desselben. Aeußeres wie bei b, β). Friedheim u. Samelson.

			Friedheim u. Samelson.
$^{32}/_{9}(NH_4)_2O$	185	9.11	8.90
$^{4}/_{9}MnO$	31.5	1.55	1.44
MnO_2	87	4.28	4.48
$11MoO_3$	1584	77.97	77.68
$8H_2O$	144	7.09	7.50
$[^{32}/_{9}(NH_4)_2O,^{4}/_{9}MnO],MnO_2,11MoO_3,8H_2O$	2031.5	100.00	

Disp. O : 0.814 %.

$3(NH_4)_2O,MnO_2,12MoO_3,5H_2O$? — 1. Man vermischt heiße Lsg i-
und Manganosalz und behandelt den ausfallenden Nd. in t
. von $KMnO_4$; das gebildete MnO_2 wird abfiltriert. — 2. Man e

Mischung von $3(NH_4)_2O,7MoO_3$ und $KMnO_4$ mit A. oder Aldehyd und filtriert MnO_2 ab. Vorteilhaft verwendet man statt $KMnO_4$ in beiden Fällen $HMnO_4$. — Rot, schön kristallisiert, lösl. in W., unl. in A., von saurer Reaktion. Bei gewöhnl. Temp. beständig, zersetzt sich beim Erhitzen; Säuren färben die Lsg. braun und scheiden saure Molybdate und MnO_2 ab, HCl und $H_2C_2O_4$ reduzieren, Alkalien scheiden MnO_2 ab. PÉCHARD (*Compt. rend.* **125**, (1897) 29). — Bezüglich der Existenz dieser Verbindung vgl. das Salz $2(NH_4)_2O,K_2O,Mn_2O_3,10MoO_3,5H_2O$ (S. 405, IV c). — Nach FRIEDHEIM u. SAMELSON ist die Analyse von PÉCHARD nach falscher Methode ausgeführt worden, die Zus. der Verb. war wahrscheinlich $3(NH_4)_2O,MnO,MnO_2,11MoO_3,9H_2O$.

i) $5(NH_4)_2O,Mn_2O_3,16MoO_3,12H_2O$ (?) — Bildet sich beim Kochen von Ammoniummolybdat mit Manganihydroxyd rascher als das Kaliumsalz III d, und scheidet sich beim Erkalten der heiß filtrierten roten Lösung in mit III, d isomorphen Kristallen aus. Luftbeständig. Verliert bei 100° 4.6% W. ($8H_2O$ = 4.90), bei 160° 6.85% ($11H_2O$ = 6.72). — Löst sich bei 17° in 101.72 T. W. — Blieb bei Darst. dieses Salzes ein Teil des Manganimolybdates I, a. ungelöst, so enthält die Mutterlauge noch andere kristallisierbare Salze. STRUVE.

			STRUVE.
$5(NH_4)_2O$	260	8.85	8.96
Mn_2O_3	158	5.38	4.85
$16MoO_3$	2304	78.42	
$12H_2O$	216	7.35	
$5(NH_4)_2O,Mn_2O_3,16MoO_3,12H_2O$	2938	100.00	

FRIEDHEIM u. SAMELSON (*Z. anorg. Chem.* **24**, (1900) 87), erhielten statt dieser Verb. nur die NH_4-Salze 4 : 1 : 11 (II f, S. 402) und 3 : 1 : 9 (II b, γ, S. 401). Die Verb. von STRUVE hatte jedenfalls auch eine andere Zusammensetzung, zumal seine Analysenmethode nicht einwandsfrei ist.

III. *Kaliumpermanganmolybdate und Kaliummanganopermanganmolybdate.*— a) $3K_2O,MnO_2,8MoO_3,3H_2O$. – Darstell. ganz analog derjenigen der Ammoniumverb. 3 : 1 : 9 (vgl. II b, β, S. 400). Orangerot, mikrokristallinisch; viel schwerer lösl. als die NH_4-Verb. FRIEDHEIM u. SAMELSON (*Z. anorg. Chem.* **24**, (1900) 77).

			FRIEDHEIM u. SAMELSON.
$3K_2O$	282	17.90	18.32
MnO_2	87	5.52	5.25
$8MoO_3$	1152	73.14	73.30
$3H_2O$	54	3.43	3.13 (Diff.)
$3K_2O,MnO_2,8MoO_3,3H_2O$	1575	99.99	100.00

Disp. O: 0.958.

b) $3K_2O,MnO_2,8MoO_3,5H_2O$. — Wurde von ROSENHEIM u. ITZIG stets statt der Verb. von PÉCHARD (S. 404 f) erhalten: 1. durch Einw. von $KMnO_4$ auf eine Lsg. von Kaliumparamolybdat (schlechte Ausbeute). — 2. Durch Umsetzung der mit $KMnO_4$ behandelten Lsg. von Natriumparamolybdat mit KCl. — 3. Durch Umsetzung der Lsg. des (NH_4)K-Doppelsalzes mit KCl. Gelbrote, schön ausgebildete, quadratische Tafeln, in kaltem wie in heißem W. fast unl.

		ROSENHEIM u. ITZIG. Mittel vieler Analysen.
K_2O	17.50	17.11
MnO_2	5.40	5.32
MoO_3	71.52	71.67
H_2O	5.58	5.90
$3K_2O,MnO_2,8MoO_3,5H_2O$	100.00	100.00

c) $3K_2O,MnO_2,9MoO_3,5H_2O$. — Durch Umsetzung der Ammoniumverbindung 3 : 1 : 9 (II b, S. 400) oder 4 : 1 : 10 (II d, S. 401) in bei 80° gesättigter Lsg. mit einer heiß gesättigten Lsg. von KCl. Der orangerote, mikrokristallinische Körper wird mit W. bis zum Verschwinden der NH_3-Reaktion ausgewaschen. FRIEDHEIM u. SAMELSON.

			FRIEDHEIM u. SAMELSON.
$3K_2O$	282	16.07	16.45
MnO_2	87	4.96	5.04
$9MoO_3$	1296	73.85	73.86
$5H_2O$	90	5.11	4.65
$3K_2O,MnO_2,9MoO_3,5H_2O$	1755	99.99	100.00

d) α) $2K_2O,MnO,MnO_2,9MoO_3,8H_2O$. — 1. Beim Kochen von $K_2O,3MoO_3$ mit Manganihydroxyd färbt sich die Flüssigkeit allmählich schön rot und scheidet, wenn sie siedend heiß filtriert wird, beim Erkalten rote, glänzende Kristalle aus, durch Umkristallisieren zu reinigen. STRUVE. — 2. Besser leitet man Cl durch eine heiße Lsg. von $K_2O,3MoO_3$ und fügt allmählich eine Lsg. von $MnSO_4$ hinzu, solange sich die Flüssigkeit noch dunkler rot färbt. Nach einiger Zeit beginnt das Salz sich kristallinisch abzuscheiden und ist nach dem Abspülen mit W. rein. Aus der Mutterlauge erhält man bei völligem Erkalten und Abdampfen noch mehr desselben Salzes. — Orangerote, glänzende, luftbeständige Rhomboeder. SRTUVE; FRIEDHEIM u. SAMELSON. — Verliert bei 100° 5.22% W. ($9H_2O$ = 5.14), bei 160° 6.38% ($11H_2O$ = 6.29) und wird dabei etwas dunkler. Bei höherer Temp. entweicht das letzte Mol. W., das Salz wird schwarz, schmilzt und erstarrt beim Erkalten braunrot kristallinisch. — Löst sich in 384 T. W. von 17°, leichter in sd., wobei es teilweise unter Abscheidung von I.a. zersetzt wird. $AgNO_3$ und $HgNO_3$ fällen aus der Lsg. entsprechende Doppelsalze. Das Silbersalz ist voluminös, fleischfarben, setzt sich leicht ab, läßt sich aber anscheinend nicht auswaschen. Das Merkurosalz löst sich in großem Ueberschuß des Mangansalzes, in überschüssigem $HgNO_3$ verwandelt es sich, ohne sich aufzulösen, in kleine goldgelbe Nadeln. STRUVE. Dieser hatte der Verbindung infolge falscher Analysenmethode die Formel $2K_2O,Mn_2O_3,16MoO_3,12H_2O$ gegeben; nach FRIEDHEIM u. SAMELSON hat sie obige Zusammensetzung.

			FRIEDHEIM u. SAMELSON.
$2K_2O$	188	10.52	10.78
Mn_2O_3	158	8 83	8.89
$9MoO_3$	1296	72.58	72.29
$8H_2O$	144	8.06	8.04 (a. d. Diff.)
	1786	99.99	

Für die von STRUVE aufgestellte Formel berechnen sich: K_2O, 14.97%; Mn_2O_3, 5.02%; MoO_3, 73.15%; H_2O, 6.86%.

β) $3[K_2,Mn]O,MnO_2,9MoO_3,6H_2O$. — Man löst in 1 l W. von 70 bis 80° allmählich unter Umrühren 30 g Kaliumparamolybdat und fügt sofort 7.96 g $MnCl_2$ (wasserfrei) in 200 ccm W. hinzu. Die hellgelbe Lsg. wird mit 350 bis 400 ccm einer kaltges. Kaliumpersulfatlsg. stark zum Sieden erhitzt, wobei sie sich dunkelgelb färbt. Sobald an der Oberfläche Kristallbildung eintritt, wird filtriert. Es scheiden sich sofort schwerl. goldgelbe, mkr. Kristalle aus, die von der noch 60 bis 70° warmen Mutterlauge abgesaugt werden; aus letzterer kristallisiert später $K_2O,3MoO_3$. FRIEDHEIM u. ALLEMANN (*Mitt. naturf. Ges. Bern* **1904**, 23).

			FRIEDHEIM u. ALLEMANN.
$^{49}/_{17}K_2O$	270.94	15.34	15.33
$^{2}/_{17}MnO$	8.35	0.46	0.44
MnO_2	87.00	4.91	4.91
$9MoO_3$	1296	73 21	73.33
$6H_2O$	108	6.10	5.93 (Diff.)
$[^{49}/_{17}K_2O,^{2}/_{17}MnO],MnO_2,9MoO_3,6H_2O$	1770.29	100.00	100.00

e) $4[K_2,Mn]O,MnO_2,11MoO_3,7H_2O$. — Darstellung analog der entsprechenden Ammoniumverbindung II, g, S. 402. FRIEDHEIM u. SAMELSON.

			FRIEDHEIM u. SAMELSON.
$^{32}/_{9}K_2O$	334.08	15.45	15.84
$^{4}/_{9}MnO$	32	1.48	1.34
MnO_2	87	4.01	4.13
$11MoO_3$	1584	73.23	72.74
$7H_2O$	126	5.82	5.95 (Diff.)
$[^{32}/_{9}K_2O,^{4}/_{9}MnO],MnO_2,11MoO_3,7H_2O$	2163.08	99.99	100.00

Disp. O: 0.76%.

f) $3K_2O,MnO_2,12MoO_3,4H_2O$. — Analog dem entsprechenden NH_4-Salz II h (S. 402), n PÉCHARD angeblich erhalten. Konnte aber weder von ROSENHEIM u. ITZIG, noch von IEDHEIM u. SAMELSON wiedergewonnen werden.

IV. *Kaliumammoniumpermanganmolybdate und Kaliumammoniummanganopermanganmolybdate.* — a) $3[K_2,(NH_4)_2]O,MnO_2,8MoO_3,4H_2O$. — Durch Umsetzung von $3(NH_4)_2O,5MoO_3,2MoO_4,6H_2O$ mit einer äquivalenten Menge $MnCl_2$ und heißgesättigter KCl-Lsg., Kochen und Filtrieren. Aus der tief roten Lsg. scheidet sich sofort ein orangerotes, mikrokristallinisches Pulver aus. FRIEDHEIM u. SAMELSON (*Z. anorg. Chem.* **24**, (1900) 82).

			FRIEDHEIM u. SAMELSON.
$^{12}/_5 K_2O$	225.6	14.38	14.38
$^3/_5 (NH_4)_2O$	32.4	2.00	2.01
MnO_2	87	5.54	5.56
$8MoO_3$	1152	73.42	73.30
$4H_2O$	72	4.59	4.75 (Diff.)
$[^{12}/_5 K_2O,^3/_5 (NH_4)_2O],MnO_2,8MoO_3,4H_2O$	1569.0	99.93	100.00

Disp. O: 1.00%.

b) $3[K_2,(NH_4)_2,Mn]O,MnO_2,9MoO_3,7H_2O$. — α) Man versetzt in der Kälte 500 ccm einer 25%igen Lsg. von Ammoniumparamolybdat mit 50 ccm $MnCl_2$-Lsg., die im Lit. 79.61 g wasserfreies Salz enthält, fügt 200 ccm einer kaltges. Kaliumpersulfatlsg. hinzu, kocht und läßt dann abkühlen, wobei sich das Salz aus der noch heißen Lsg. in Gestalt eines goldgelben, mikrokristallinischen Pulvers abscheidet. FRIEDHEIM u. ALLEMANN.

			FRIEDHEIM u. ALLEMANN.
$^{54}/_{19} (NH_4)_2O$	153.47	9.10	9.17
$^4/_{19} K_2O$	19.79	1.17	1.15
$^1/_{19} MnO$	3.73	0.22	0.28
MnO_2	87	5.18	5.22
$9MoO_3$	1296	76.87	76.77
$7H_2O$	126	7.47	7.41 (Diff.)
$[^{56}/_{19} (NH_4)_2O,^4/_{19} K_2O,^1/_{19} MnO],MnO_2,9MoO_3,7H_2O$	1685.99	100.01	100.00

β) 309 g $3(NH_4)_2O,7MoO_3,4H_2O$ in bei 70 bis 80° gesätt. Lsg. werden mit einer bei derselben Temp. gesätt. Lsg. von 55 g $KMnO_4$ versetzt und unter Beibehaltung dieser Temp. so lange wss. SO_2 hinzugegeben, bis die Farbe des $KMnO_4$ verschwunden und ein orangeroter Farbton eingetreten war. Bei geringem Abkühlen scheiden sich aus der Lsg. kleine, gut ausgebildete, orangerote Kristalle aus. Kristallisiert man dieselben aus H_2O um, so bleibt in allen Anschüssen das Verhältnis $MnO_2 : MoO_3$ wie 1 : 9, dagegen sind die ersten Anschüsse kaliumreicher und heller gefärbt, die späteren ammoniumreicher und sogar kaliumfrei und viel dunkler gefärbt. Analysen der verschiedenen Anschüsse im Original. Arbeitet man mit gasförm. SO_2, so fällt das Prod. sofort aus. Aus W. umkristallisiert ist es frei von MnO. FRIEDHEIM u. ALLEMANN.

			FRIEDHEIM u. ALLEMANN.
$^{35}/_{18} (NH_4)_2O$	101.11	5.95	6.08
$^{17}/_{18} K_2O$	88.80	5.23	5.32
$^3/_{30} MnO$	5.94	0.35	0.34
MnO_2	87.00	5.10	5.07
$9MoO_3$	1296.00	76.01	75.82
$7H_2O$	126.00	7.39	7.37 (Diff.)
$[^{35}/_{18} (NH_4)_2O,^{17}/_{18} K_2O,^3/_{36} MnO],MnO_2,9MoO_3,7H_2O$	1075.89	100.00	

c) $K_2O,2(NH_4)_2O,Mn_2O_3,10MoO_3,5H_2O$. — Wurde von ROSENHEIM u. ITZIG (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1898) 76), stets statt der Verb. $3(NH_4)_2O,MnO_2,12MoO_3,5H_2O$ von PÉCHARD erhalten. (Vgl. S. 402, II g.) Besitzt vollständig die Eigenschaften, welche dieser für die von ihm dargestellte Verb. angibt. Tiefrote, schön ausgebildete, quadratische Tafeln, in kaltem W. sehr schwer, bei 70 bis 80° reichlich löslich, daher leicht durch Umkristallisieren zu reinigen. Zersetzt sich beim Kochen unter Abscheidung von Manganoxyden, ebenso bei Zusatz von Alkali.

		Rosenheim u. Itzig. Mittel vieler Analysen.
$(NH_4)_2O$	5.51	5.87
K_2O	4.96	4.92
Mn_2O_3	8.38	8.46
MoO_3	76.85	76.38
H_2O	4.78	4.37
$K_2O,2(NH_4)_2O,Mn_2O_3,10MoO_3,5H_2O$	100.00	99.80

Nach Friedheim u. Samelson (*Z. anorg. Chem.* 24, (1900) 99), besitzt dieser Körper wahrscheinlich die Zus. $2(NH_4)_2O,MnO,MnO_2,10MoO_3,xH_2O$, da die Analysenmethode von Rosenheim u. Itzig nicht einwandsfrei war.

d) $3[K_2,(NH_4)_2,Mn]O,MnO_2,10MoO_3$ *mit* 6 *oder* $10H_2O$. — *α*) Ein Gemenge der Lsgg. von Ammoniumparamolybdat und Manganosulfat, welches zur Darst. der Verb. $(NH_4)_2O,3MnO,6MoO_3,16H_2O$ (vgl. S. 398) dient, wird auf dem Wasserbade sehr langsam mit $KMnO_4$ versetzt, wobei sich zuerst normales Manganomolybdat vermengt mit einem braunen Körper ausscheidet, die sich jedoch bei weiterem tropfenweisen Zusatz von $KMnO_4$ fast völlig zu einer schön roten Flüssigkeit lösen. Kristallisiert nach dem Filtrieren und Abkühlen in glänzend roten, kleinen Rhomboedern, während die Mutterlauge fast farblos bleibt. Friedheim u. Samelson (*Z. anorg. Chem.* 24, (1900) 91.

		Friedheim u. Samelson.	
$^{20}/_9(NH_4)_2O$	115.8	6.40	6.67
$^2/_9K_2O$	21	1.16	1.16
$^5/_9MnO$	39.45	2.18	2.24
MnO_2	87	4.80	4.87
$10MoO_3$	1440	79.51	79.47
$6H_2O$	108	5.96	5.59 (Diff.)
$[^{20}/_9(NH_4)_2O,^2/_9K_2O,^5/_9MnO],MnO_2,10MoO_3,6H_2O$	1811.25	100.01	100.00

β) Ein Körper von sehr ähnlicher Zusammensetzung entstand statt der Verbindung II. e, *α*, wenn man dieselbe gestört kristallisierte. Friedheim u. Samelson.

		Friedheim u. Samelson.	
$^{36}/_{14}(NH_4)_2O$	133.2	7.10	7.41
$^3/_{14}K_2O$	20.1	1.07	1.05
$^3/_{14}MnO$	15	0.80	0.83
MnO_2	87	4.64	4.84
$10MoO_3$	1440	76.80	77.38
$10H_2O$	180	9.60	8.49 (Diff.)
$[^{36}/_{14}(NH_4)_2O,^3/_{14}K_2O,^3/_{14}MnO],MnO_2 10MoO_3,10H_2O$	1875.3	100.01	100.00

e) $4[K_2,(NH_4)_2,Mn]O,MnO_2,10MoO_3,5H_2O$. — Man reduziert ein Gemenge von 5%iger $KMnO_4$-Lsg. mit der sechsfachen Menge 25%iger Ammoniumparamolybdatlsg. bei Siedehitze durch tropfenweisen Zusatz von A., bis die violette Färbung des $KMnO_4$ einer rein roten Platz gemacht hat. Scheidet sich beim Erkalten ohne Beimengung von MnO_2 in glänzend roten, kleinen Rhomboedern aus, während die Mutterlauge fast farblos wird. Friedheim u. Samelson.

		Friedheim u. Samelson.	
$^{40}/_{13}(NH_4)_2O$	160	8.66	7.99
$^{10}/_{13}K_2O$	72	3.74	3.52
$^2/_{13}MnO$	11	0.53	0.51
MnO_2	87	4.68	4.69
$10MoO_3$	1440	77.52	78.00
$5H_2O$	90	4.84	5.29 (Diff.)
$[^{40}/_{13}(NH_4)_2O,^{10}/_{13}K_2O,^2/_{13}MnO],MnO_2,10MoO_3,5H_2O$	1860	99.97	100.00

V. *Natriumpermanganmolybdate und Natriummanganopermanganmolyb-*

a) $3Na_2O,MnO_2,12MoO_3,1\frac{1}{2}H_2O$. — Analog dem entsprechenden NH_4-Salz angeb- Péchard erhalten, doch ist dessen Formel nach Rosenheim u. Itzig unbegründet. z kristallisiert in tiefroten Prismen stets mit Manganosalz vermischt und ist nicht rein zu erhalten. Rosenheim u. Itzig.

b) STRUVE erwähnt eine seinem Kaliumsalz (vgl. II, d) analoge Verbindung als gelbrote Kristalle, sll. in W.

c) $3(Na_2,Mn)O,MnO_2,9MoO_3,15H_2O$. — 70 g Natriumparamolybdat werden allmählich unter Rühren in 400 ccm W. von 70 bis 80° eingetragen und 120 ccm einer Lsg. hinzugefügt, welche im lit. 79.61 g wasserfreies $MnCl_2$ enthält. Zu der gelb gewordenen Flüssigkeit werden 200 ccm H_2O_2 von $3^1/_2$ % zugesetzt, zum starken Sieden erhitzt, und wenn die Flüssigkeit vollständig dunkelrot geworden ist, von ausgeschiedenem Manganomolybdat abfiltriert. Das zur Sirupkonsistenz eingedampfte Filtrat erstarrt beim Abkühlen zu einem aus dunkelroten, mikroskopischen Rhomboedern bestehenden Kristallbrei. FRIEDHEIM u. ALLEMANN (*Mitt. d. naturf. Ges. Bern* **1904**, 48).

			FRIEDHEIM u. ALLEMANN.
$^3/_2Na_2O$	93	5.02	4.88
$^3/_2MnO$	106.5	5.75	5.55
MnO_2	87	4.69	4.54
$9MoO_3$	1296	69.95	70.45
$15H_2O$	270	14.58	14.58 (Diff.)
$^3/_2Na_2O,^3/_2MnO,MnO_2,9MoO_3,15H_2O$	1852.5	100.00	100.00

d) $3(K_2,Na_2,Mn)O,MnO_2,8MoO_3,4H_2O$. — 5 g der Verbindung V, c werden zu einer 10%igen Lsg. gelöst und mit 25 ccm einer 10%igen KCl-Lsg. versetzt. Nach 15 Stunden haben sich orangegelbe, mikroskopische Kristalle aus der nun fast farblosen Mutterlauge abgeschieden. FRIEDHEIM u. ALLEMANN.

			FRIEDHEIM u. ALLEMANN.
$3[^{14}/_{19}K_2O]$	207.8	13.21	13.38
$^{13}/_{19}Na_2O$	42.4	2.70	2.79
$^3/_{19}MnO$	11.2	0.71	0.64
MnO_2	87	5.53	5.44
$8MoO_3$	1152	73.22	73.19
$4H_2O$	72	4.58	4.56 (Diff.)
$3[^{14}/_{19}K_2O,^{13}/_{19}Na_2O,^3/_{19}MnO],MnO_2,8MoO_3,4H_2O$	1572.4	99.95	100.00

F. *Manganomolybdäntrisulfid.* a) *Mit überschüssigem MnS.* — Man fällt die Lsg. von b) oder ein Gemisch aus einem Manganosalz und dem in W. gelösten Kaliummolybdänsulfid durch NH_3. — Dunkelrotes Pulver, welches beim Trocknen braun wird, durch überschüssiges NH_3 noch weiter zersetzbar und sich dann durch Oxydation schwärzend. BERZELIUS.

b) *Zu gleichen Molekülen.* — Man digeriert Molybdäntrisulfid mit überschüssigem wasserhaltigem MnS und mit Wasser. Die braungelbe Lsg. trocknet zu einem durchsichtigen amorphen Firnis ein. Dasselbe Salz bildet sich beim Vermischen eines Manganosalzes mit in W. gelöstem Kaliummolybdäntrisulfid ohne Fällung. BERZELIUS.

c) *Mit überschüssigem Molybdänsulfid.* — Bildet sich bei Digestion von MnS mit überschüssigem Molybdäntrisulfid als unl. Verbindung. BERZELIUS.

G. *Manganomolybdäntetrasulfid.* — Aus einem Manganosalz fällt eine Lsg. von Kaliummolybdäntetrasulfid ein rotes Pulver. BERZELIUS.

H. *Mangannatriumhexamolybdänperjodat.* $2MnO,3Na_2O,J_2O_7,12MoO_3,32H_2O$. $[Mn.O_2.JO(O.MoO_2.O.Na)_3,16H_2O]$ (BLOMSTRAND). — Durch Umsetzung des reinen Na-Salzes mit $MnCl_2$ in konz. Lsg. Rhomboederähnliche, fast farblose kleine Kristalle, (Vgl. bei Ueberjodsäure Bd. I, 2.) BLOMSTRAND (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 38).

			BLOMSTRAND.
$3Na_2O$	186	6.21	6.78
$2MnO$	142	4.74	4.25
$12MoO_3$	1728	57.64	57.49
J_2	253.7	8.46	8.32
O_7	112	3.74	3.67
$32H_2O$	576	19.21	19.25
$MnNa.O_5.JO(OMoO_2)_6,16H_2O$	2997.7	100.00	99.76

J. *Ammoniummanganopyrophosphormolybdat.* $5(NH_4)_2O,10MnO,2P_2O_5,20MoO_3,10H_2O$. — $Mn_2P_2O_7$ wird einige Zeit mit einer konz. Lsg. von $3(NH_4)_2O,7MoO_3$ digeriert. Es bildet sich ein rotgelber, swl. Nd. GIBBS (*Am. Chem. J.* **17**, (1895) 87).

			Gibbs.
$5(NH_4)_2O$	170	3.94	3.95
$10MnO$	710	16.46	16.80
$2P_2O_5$	284	6.58	6.46
$20MoO_3$	2880	66.76	67.27
$10H_2O$	270	6.26	5.94
$5(NH_4)_2O,10MnO,2P_2O_5,20MoO_3,10H_2O$	4314	100.00	99.92

K. *Natriummanganopyrophosphormolybdat.* $9Na_2O,7MnO,2P_2O_5,22MoO_3,57H_2O$. — In einer sd. Lsg. von $Na_4P_2O_7$ wird MoO_3 möglichst im Ueberschuß aufgelöst und die so erhaltene Flüssigkeit mit einer Lsg. von $MnCl_2$ versetzt. Der hellrötliche Nd., welcher zuerst ausfällt, ist amorph, wird aber beim Stehen unter der Mutterlauge, welche Na-Salz im Ueberschuß enthalten soll, in eine Masse von prachtvollen, gelben Kristallen verwandelt. Aus heißem W. umkristallisiert schwefelgelbe Kristalle, fast unl. in kaltem W. in heißem unter Zersetzung und Abscheidung eines hellgelben, flockigen Nd. und einer sherryfarbenen Lsg. zersetzlich. Bei längerem Stehen und Abkühlen geht jedoch die Farbe der Lsg. wieder zurück und die Flocken verwandeln sich in die glänzenden Kristalle des ursprünglichen Salzes. Gibbs (*Am. Chem. J.* 17, (1895) 85).

			Gibbs.
$9Na_2O$	558	10.08	9.84
$7MnO$	497	8.99	9.36
$2P_2O_5$	284	5.13	5.18
$22MoO_3$	3168	57.26	57.16
$57H_2O$	1026	18.54	18.58
$9Na_2O,7MnO,2P_2O_5,22MoO_3,57H_2O$	5533	100.00	100.07

Mangan und Uran.

A. *Uranylmanganoacetat.* a) $Mn(CH_3CO_2)_2,UO_2(CH_3CO_2)_2,6H_2O$. — Aus der Mutterlauge von b). Verwittert nicht. Rammelsberg (*Ber. Berl. Akad.* 1884, 872); Wesselsky (*J. prakt. Chem.* 75, (1858) 55). Rhombisch; a : b : c = 0.633 : 1 : 0.3942. Beobachtete Formen: b{010}, p{110}, g{021}, r{101}, o{111}. Prismatisch nach p. (110) : (010) = *57°40'; (021) : (0$\bar{2}$1) = *76°30'; (101) : ($\bar{1}$01) = 43°50'; (111) : (110) = 53°37'; (111) : (101) = 18°30'. Rammelsberg (*Chem. Abh.* 439).

			Rammelsberg.		
Mn	55	8.20	7.90	8.68	8.73
U	240	35.77	36.14	33.66	36.41
2O	32	4.77			
$4CH_3CO_2$	236	35.16			
$6H_2O$	108	16.10		14.75	15.75
$Mn(CH_3CO_2)_2,UO_2(CH_3CO_2)_2,6H_2O$	671	100.00			

b) $Mn(CH_3CO_2)_2,2UO_2(CH_3CO_2)_2,12H_2O$. — Kristallisiert als erster Anschuß aus Lsgg. gleicher Moleküle der Komponenten, beim Stehen an der Luft oder beim Verdunsten in gelinder Wärme. Rammelsberg, Wesselsky. Rhombisch; a : b : c = 0.7535 : 1 : 0.4957. Beobachtete Formen: a{100}, b{010}, p{110}, r{101}, o{111}, n{232}. (110) : (010) = *53°0'; (101) : ($\bar{1}$01) = 66°40'; (111) : (010) = *67°30'; (232) : (010) = 74°34'; (111) : (1$\bar{1}$1) = 55°0'. Rammelsberg (*Chem. Abh.* 438). Verwittert an trockener Luft. Rammelsberg. Verliert über konz. H_2SO_4 7.43 % H_2O, den Rest bei 100°, Wesselsky.

			Wesselsky.		Rammelsberg.
Mn	55	4.70	4.56		4.98
2U	480	41.07	40.65	40.46	41.31
4O	64	5.48			
$6CH_3CO_2$	354	30.27			
$12H_2O$	216	18.48	18.16		18.22
$Mn(CH_3CO_2)_2,2UO_2(CH_3CO_2)_2,12H_2O$	1169	100.00			

B. Der *Fritzscheït*, welcher in anscheinend quadratischen Tafeln mit vorzüglicher Spaltbarkeit vom spez. Gew. 3.5, Härte 2 bis 2.5 vorkommt, scheint ein Uranoxyd zu sein; er enthält jedoch auch V_2O_5 und P_2O_5 nebst Wasser. Fritzsche (*B. u. hüttenm. Ztg.* 24, 302; *Dana's Syst.* 6. Ed., 860).

Mangan und Vanadin.

A. *Manganovanadit.* — Durch doppelte Umsetzung. Braun. Unter W. der Luft ausgesetzt, färbt es sich gelb und verschwindet allmählich, während schwarze Kristalle von Manganovanadat anschießen. Berzelius.

B. *Manganovanadat.* a) $2MnO,V_2O_5$. — Man schmilzt V_2O_5 mit einem Gemenge gleicher Teile NaBr und $MnBr_2$. Die Schmelze sondert bei langsamem Erkalten und Behandeln mit W. schön braune Nadeln ab, sehr glänzend und sehr zerbrechlich. Löst sich schwierig und nur beim Erwärmen in verd. HNO_3, dabei bleibt zuweilen etwas Mn_2O_3 zurück. Ditte (*Compt. rend.* **96**, 1050; *J. B.* **1883**, 418).

b) $Mn(VO_3)_2$. α) *Wasserfrei.* — Wird der amorphe Nd., welcher beim Versetzen einer $(NH)_4VO_3$-Lsg. mit $MnSO_4$ ausfällt, längere Zeit im Kochen erhalten, so geht er in rotbraune, sechsseitige Plättchen über. Scheuer (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1898) 304).

	Berechnet.	Scheuer. Gefunden.	
Mn	21.73	21.77	21.76
V	40.31	40.22	40.26

β) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Berzelius fällt das gelbe wäßrige Gemisch von NH_4VO_3 und überschüssigem $MnCl_2$ durch A., wäscht den rostgelben Nd. mit A., löst ihn in W. und überläßt die Lsg. dem freiwilligen Verdunsten. — Kleine, braunschwarze Kristalle, von rotem Pulver, in kaltem W. wenig mit gelber Farbe lösl., daraus durch A. fällbar. — Eine Lsg. von 20 g KVO_3 in 250 ccm W. wird mit einer Lsg. von 20 g $MnSO_4$ in 250 ccm W. gemischt, wobei ein rotbrauner Nd. ausfällt. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade wird abfiltriert. Getrocknet rotbraunes Pulver, unter dem Mikroskop winzige Kristallnadeln. Verliert beim Schmelzen W. und hinterläßt eine grauschwarze M. von dem bläulichen Metallglanz des geschmolzenen V_2O_5. Swl. in k., etwas leichter in h. W., ll. in verd. Säuren. Radau (*Ann.* **251**, (1889) 125).

			Radau.	
MnO	21.82		22.05	
V_2O_5	56.06	56.01	56.25	56.43
$4H_2O$	22.12		22.26	22.49
$Mn(VO_3)_2,4H_2O$	100.00		100.56	

Verlor bei 120° 15.59, bei 200° 20.71 % W. Radau.

c) *Saures.* — Kristallisiert bei freiwilligem Verdunsten der wss. Lsg. in kleinen roten Körnern; löst sich in W. mit gelber Farbe und wird daraus durch A. als gelbes Pulver gefällt. Löst sich schwierig mit gelber Farbe in kaltem Wasser. Berzelius.

C. *Kaliummanganovanadat.* I. *Normales.* a) $2KVO_3,7MnV_2O_6,25H_2O$. — Eine Lsg. von 20 g KVO_3 in 100 ccm W. wird bei gewöhnlicher Temp. mit einer solchen von 20 g $MnSO_4$ in 100 ccm W. versetzt. Der Nd. ähnelt dem von Berzelius als $Mn(VO_3)_2$ beschriebenen. Unter dem Mikroskop homogen. Radau (*Ann.* **251**, (1889) 12).

		Radau.	
K_2O	3.76	3.87	
MnO	19.88	20.11	20.55
V_2O_5	58.36	57.76	58.37
H_2O	18.00	18.28	18.76
$K_2O,7MnO,8V_2O_5,25H_2O$	100.00	100.02	

b) $2KVO_3,4H_2O,11(MnV_2O_6,4H_2O)$. — Man löst α) in W. und läßt freiwillig verdunsten. Kleine, dunkelrotbraune Kristalle, unter dem Mikroskop als kugelig gruppierte Kristallnadeln erkenntlich. Geben gepulvert ein bedeutend helleres Pulver als a). Radau.

		Radau.
K_2O	2.39	2.45
MnO	19.88	20.09
V_2O_5	55.73	55.34
H_2O	22.00	22.11
$2KVO_3,4H_2O,11(MnV_2O_6,4H_2O)$	100.00	99.99

II. *Saures.* a) *Vierdrittel gesättigtes.* $3K_2O,V_2O_5,13^1/_2H_2O,3(3MnO,4V_2O_5,13^1/_2H_2O)$. — Aus der Mutterlauge von $Mn(VO_3)_2,4H_2O$ (B, b β). Sehr ähnlich I). RADAU.

		RADAU.	
K_2O	5.82		
MnO	13.18	12.85	
V_2O_5	60.20	59.87	59.81
H_2O	20.80	20.87	
$3K_2O,V_2O_5,13.5H_2O,3(3MnO,4V_2O_5,13.5H_2O)$	100.00		

b) *Fünfdrittel gesättigtes.* α) $K_2O,2MnO,5V_2O_5$. 1. *Mit 15 Mol. H_2O.* — Durch Mischen einer Lsg. von 11.5 g $3K_2O,5V_2O_5$ in 100 ccm W. mit einer solchen von 5 g $MnSO_4$ in 100 ccm W. bei gewöhnlicher Temp. Ockergelber, kristallinischer Nd. RADAU.

		RADAU.		
K_2O	6.63	6.77		
MnO	10.11	10.48	10.35	10.32
V_2O_5	64.32	64.97	64.66	64.63
H_2O	19.04	19.00	19.08	
$K_2O,2MnO,5V_2O_5,15H_2O$	100.00	101.22		

2. *Mit 16 Mol. H_2O.* — Eine Lsg. von 20 g KVO_3 in 200 ccm W. wird mit einer Lsg. von 19 g $MnSO_4$ in 200 ccm W. in der Siedehitze vermischt und auf dem Wasserbade allmählich 58 ccm Essigsäure von 30 % hinzugegeben. Der anfangs entstandene Nd. löst sich dabei fast völlig und nach dem Filtrieren kristallisieren nach wenigen Tagen rote Kristalle von prachtvollem Glanze aus. Triklin; a : b : c = 0.7952 : 1 : 0.9678. α = 114°22'; β = 108°35'; γ = 74°54'. Beobachtete Formen. a{100}, b{010}, c{001}, m{110}, r{$\bar{1}$01}, o{$\bar{1}\bar{1}$1}. Vorherrschend a, b, c; die übrigen Flächen nur untergeordnet. (100) : (0$\bar{1}$0) = 81°25'; (100) : (001) = 76°6'; (010) : (001) = 68°53'; (100) : (110) = 43°2'; (001) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 72°45'. RADAU (*Ann.* **251**, (1889) 128). Wl. in k. W., (bei 18° in 100 T. W. 1.7 T.), etwas mehr in der Hitze, leicht auf Zusatz von wenig Säure. Verliert beim Glühen das Kristallwasser und hinterläßt eine blauschwarze Masse. RADAU.

		RADAU.		
K_2O	6.55		7.18	
MnO	9.89	9.59	9.92	10.02
V_2O_5	63.51	63.94	64.11	64.19
H_2O	20.05	20.15	20.21	
$K_2O,2MnO,5V_2O_5,16H_2O$	100.00			

Statt dieses Salzes erhielt RADAU einmal eine Verbindung, deren Analyse die Formel $K_2O,4MnO,9V_2O_5,18H_2O$ ergab. Da sie aber kristallographisch vollständig mit der obigen identisch war, so nimmt er an, daß sie infolge langsamen Kristallisierens durch Einschlüsse verunreinigt war.

β) $6K_2O,15MnO,35V_2O_5,98H_2O$. — Aus $3K_2O,5V_2O_5$ und $MnSO_4$. RADAU.

c) *Siebenviertel gesättigtes.* $K_2O,3MnO,7V_2O_5,21^1/_2H_2O$. — Durch Umsetzung von $K_2O,2V_2O_5$ mit $MnSO_4$. RADAU; vgl. auch dessen *Dissert., Berlin, 1888,* S. 26.

D. *Ardennit.* — Derselbe ist ein Aluminiummanganovanadat und -silikat, in dem As_2O_5 einen Teil des V_2O_5 ersetzt. S. bei Arsen und Mangan und d. Bd. S. 55, 56.

Fritz Ephraim.

ARSEN.

Aeltere grundlegende Arbeiten über das Arsen:

SCHEELE. *Opusc.* **2**, 28; *Crell N. Entd.* **3**, 125.
BERGMAN. *Opusc.* **2**, 272.
BERZELIUS. *Ann. Chim. Phys.* **5**, (1817) 179; **11**, (1819) 225; *Schw.* **34**, 46; *Pogg.* **7**, (1826) 1 u. 137.
THOMSON. *Ann. Phil.* **15**, (1820) 81; *Schw.* **29**, 430.
GRAHAM. *Phil. Trans.* **1833**, 2, 253; *Pogg.* **32**, (1834) 33.
PASTEUR. *J. Pharm.* [3] **13**, 397; *J. B.* **1847** u. **1848**, 425.
FILHOL. *J. Pharm.* [3] **14**, 331 u. 401; *J. B.* **1847** u. **1848**, 424.
STEIN. *Ann.* **74**, 218; *J. B.* **1850**, 316.
KOTSCHOUBEY. *Bull. Acad. Pétersb.* **8**, 133; *J. B.* **1849**, 274.
BLOXAM. *J. Chem. Soc.* **15**, 281; *J. B.* **1862**, 158.
SALKOWSKY. *J. prakt. Chem.* **104**, 129; *J. B.* **1868**, 231.
NILSON. *Om Arsenikens Sulfurer och deras Föreningar; J. prakt. Chem.* [2] **12**, 295; **14**, 145; *J. B.* **1875**, 179; **1876**, 208.

Arsenik, Cobaltum der Materialisten.

Uebersicht. A. *Geschichte*, S. 411; B. *Vorkommen*, S. 411; C. *Darstellung*, S. 417; D. *Physikalische Eigenschaften*, S. 418; E. *Chemisches Verhalten*, S. 423; F. *Atomgewicht*, S. 425; G. *Allgemeines über die Verbindungen des Arsens.* a) Wertigkeit und Verbindungsformen, S. 426; b) Spektrum, S. 426; c) Physiologisches bzw. pharmakologisches Verhalten, S. 426; H. *Nachweis, Bestimmung und Trennung des Arsens*, S. 427; J. *Verwendung des Arsens und der Arsenverbindungen*, S. 429.

A. *Geschichte.* — Schon im Altertum bekannt und als eine Art von Schwefel angesehen. WARREN (*Bull. soc. chim.* [2] **49**, (1888) 961). Der *Sandarach* des Aristoteles war natürliches Arsensulfid, DIOSCORIDES versteht darunter Realgar und führt den Namen *Arsenik* für Auripigment ein. Die Darstellung metallischen As ist in einem dem Zosimos zugeschriebenen Fragment erwähnt. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **13**, (1888) 430). THEOPHRAST (371 bis 286 v. Chr.) erwähnt das Schwefelarsen als *Arsenikon*, bei ALBERTUS MAGNUS (1193 bis 1280 nach Chr.) finden sich deutliche Angaben über metallisches As. GLAUBER (1603 bis 1668) entdeckte das $AsCl_3$, BRANDT (*Arch. Akad. Upsala* **3**, (1733) 39) stellte 1733 die ersten genauen Versuche über die chemische Natur des As an, die bald darauf von BRONWALL (HOEFER, *Gesch. d. Chem.* 2, (1866) 433) fortgesetzt wurden, der den metallischen Charakter des As hervorhob. Die Darstellung durch Sublimation rührt von J. F. HENCKEL (1725) her (KOPP, *Gesch. d. Chem.* **4**, 92). SCHEELE entdeckte (1775) As_2O_5 und AsH_3, H. DAVY das AsH. BERZELIUS ermittelte die stöchiometrischen Verhältnisse des As; die Schwefelverbindungen wurden zuerst von BERZELIUS, dann von NILSON eingehend untersucht. — Nachdem bereits 1840 die Gegenwart von As in vom W. abgesetzten Eisenerzen durch SCHAFHÄUTL, im Mineralwasser von Constantine durch TRIPIER nachgewiesen war, zeigten 1844 bis 1847 WALCHNER u. WILL seine allgemeine Verbreitung in Eisenerzen, Mineralwässern und Ockern. Vgl. *J. B.* **1847** u. **1848**, 1013 u. S. 413 ff. Auf die Gegenwart des As als integrierender Bestandteil des tierischen Organismus hat zuerst GAUTIER aufmerksam gemacht (vgl. S. 416). — Nach FITTICA (*Chem. Ztg.* **24**, (1900) 483; **25**, (1901) 259) soll As kein Element, sondern eine Verb. PN_2O sein. Als irrtümlich bewiesen u. a. von WINCKLER (*Ber.* **33**, (1900) 1693); CHRISTOMANOS (*Chem. Ztg.* **24**, (1900) 943); GYZANDER (*Chem. N.* **82**, (1900) 210); NOELTING u. FEUERSTEIN (*Ber.* **33**, (1900) 2684).

B. *Vorkommen.* — a) *In Mineralien.* Als gediegenes As fast rein, oft etwas Sb, auch Spuren Ag, Fe, Bi oder Au enthaltend. Als As_2O_3 den Arsenolit und Claudetit, als Arsensulfid das Realgar und Auripigment bildend; in Verbindung mit Sb als Antimonarsen.

— Die wichtigsten Arsenmineralien sind ferner (nach Groth's *tabell. Uebers. d. Mineralien*): Arsennickel (Nickelin, Rotnickelkies) $NiAs$; Antimon-Arsennickel (Arit) $Ni(As,Sb)$; Kobaltglanz $(Co,Fe)AsS$; Arsennickelkies $(Ni,Fe)AsS$; Korynit $(Ni,Fe)(AsSb)S$; Speiskobalt $(Co,Ni,Fe)As_2$; Chloantit $(Ni,Co,Fe)As_2$; Sperrylith $(Pt,Rh)(As,Sb)_2$; Arsenkies (Mispickel, Arsenopyrit) $FeAsS$; Kobaltarsenkies (Danait, Glaukodot, $(Fe,Co)AsS$; Löllingit $FeAs_2$; Wolfachit $(Ni,Fe)(As,S,Sb)_2$; Safflorit $(Co,Fe,Ni)As_2$; Weißnickelkies (Rammelsbergit) $(Ni,Co,Fe)As_2$; Tesseralkies $CoAs_3$; Whitneyit Cu_9As; Algodonit Cu_6As; Arsenkupfer (Domeykit) Cu_3As; Bleiarsenglanz (Skleroklas) As_2S_4Pb; Binnit $As_4S_9Cu_6$; Dufrenoysit $As_2S_5Pb_2$; Proustit (Arsensilberblende, lichtes Rotgültigerz) AsS_3Ag_3; Fahlerz (Tetraedrit) $As_2S_7(Cu_2,Fe,Zn)_4$; $Sb_2S_7(Cu_2Ag_2,Fe,Zn)_4$; Quecksilberfahlerz $(Sb,As)_2S_7(Cu_2,Hg_2,Fe,Zn)_4$; Jordanit $As_2S_7Pb_4$; Polybasit $(Sb,As)_2S_{12}(Ag,Cu)_{18}$; Enargit AsS_4Cu_3; Xanthokon AsS_4Ag_3; Epigenit $As_2S_{12}(Cu_2)_4Fe_3$; Trippkeit (arsenigsaures Cu); Ekdemit $As_4O_{15}Cl_8Pb_{13}$; Berzeliit $(AsO_4)_2(Ca,Mg,Mn,Na_2)_3$; Karyinit $(AsO_4)_2(Mn,Ca,Pb,Mg)_3$; Karminspath. $(AsO_4)_{12}Fe_{10}Pb_3$; Kampylit $[(As,P)O_4]_3ClPb_5$; Mimetesit $[AsO_4]_3ClPb_5$; Endlichit $[(As,V)O_4]_3ClPb_5$; Durangit $AsO_4[AlFl]Na$; Adamin $AsO_4Zn(Zn.OH)$; Olivenit $AsO_4Cu(Cu.OH)$; Sarkinit (Polyarsenit) $AsO_4Mn(Mn.OH)$; Erinit $[AsO_4]_2Cu[Cu.OH]_4$; Strahlerz (Klinoklas) $AsO_4(Cu.OH)_3$; Arseniosiderit $[AsO_4]_3Fe_4Ca_3[OH]_9$; Arseniopleït $[AsO_4]_6(Mn,Fe)_2(Mn,Ca,Pb,Mg)_8[Mn.OH]_6$; Atelestit $AsO_4[BiO]_2.Bi[OH]_2$; Manganostibiit $[(Sb,As)O_4]_2Mn_2[Mn_8O_7]$; Allaktit $[AsO_4]_2Mn_3.4Mn[OH]_2$; Flinkit $AsO_4Mn.2Mn[OH]_2$; Synadelphit $2AsO_4(Mn,Al).5Mn(OH)_2$; Hämatolit (Diadelphit) $AsO_4(Al,Mn).4Mn(OH)_2$; Chlorotil $AsO_4[Cu.OH]_3.Cu[OH]_2$; Roselith $[AsO_4]_2(Ca,Co,Mg)_3,2H_2O$; Lavendulan $[AsO_4]_2Cu_3.2H_2O$; Brandtit $[AsO_4]_2MnCa_2,2H_2O$; Trichalcit $[AsO_4]_2Cu_3,5H_2O$; Pikropharmakolith $[AsO_4]_2(Ca,Mg)_3,6H_2O$; Hörnesit $[AsO_4]_2Mg_3,8H_2O$; Symplesit $[AsO_4]_2Fe_3,8H_2O$; Kobaltblüte (Erythrin) $[AsO_4]_2Co_3,8H_2O$; Nickelblüte (Annabergit) $[AsO_4]_2Ni_3,8H_2O$; Cabrerit $[AsO_4]_2(Ni,Mg,Co)_3,8H_2O$; Köttigit $[AsO_4]_2(Zn,Co,Ni)_3,8H_2O$; Skorodit $AsO_4Fe,2H_2O$; Rösslerit $AsO_4MgH,0.5H_2O$; Haidingerit AsO_4CaH,H_2O; Pharmakolith $AsO_4CaH,2H_2O$; Wapplerit $AsO_4(Ca,Mg)H,3.5H_2O$; Forbesit $AsO_4(Ni,Co)H,3.5H_2O$; Hämafibrit $AsO_4[Mn.OH]_3,H_2O$; Chondroarsenit $[AsO_4]_2(Mn,Ca,Mg)[Mn.OH]_4,0.5H_2O$; Konichalcit $(As,P,V)O_4(Cu,Ca)[Cu.OH],0.25H_2O$; Euchroit $AsO_4Cu[Cu.OH],3H_2O$; Cornwallit $[AsO_4]_2Cu[Cu.OH]_4,3H_2O$; Tirolit (Kupferschaum) $[AsO_4]_2Cu[Cu.OH]_4,7H_2O$; Kupferglimmer (Chalkophyllit $AsO_4[Cu.OH]_3.[Cu.OH]_2,3.5H_2O$; Veszelyit $2(As,P)O_4[(Cu,Zn)OH]_3,9(Cu,Zn)[OH]_2,6H_2O$; Würfelerz (Pharmakosiderit) $[AsO_4]_3Fe[Fe.OH]_3,6H_2O$; Eisensinter $AsO_4Fe_2[OH]_3,4.5H_2O$; Mazapilit $[AsO_4]_4Fe_4[OH]_6Ca_3,3H_2O$; Chenevixit $[AsO_4]_2[FeO]_2Cu_3,3H_2O$; Lirokonit (Linsenerz) $[AsO_4]_5Al_4Cu_9[OH]_{15},20H_2O$; Rhagit $[AsO_4]_4Bi[BiO]_9,8H_2O$; Trögerit $[AsO_4]_2[UO_2]_3,12H_2O$; Uranospinit $[AsO_4]_2[UO_2]_2Ca,8H_2O$; Zeunerit $[AsO_4]_2[UO_2]_2Cu,8H_2O$; Mixit $[AsO_4]_5BiCu_{10}[OH]_8,7H_2O$; Walpurgin $As_4O_{28}Bi_{10}[UO_2]_3,10H_2O$; Lindackerit $[SO_4][AsO_4]_4Cu_6Ni_3[OH]_4,5H_2O$; Arseneisensinter (Pitticit) $[SO_4]_3[(As,P)O_4]_{10}Fe_{20}[OH]_{24},9H_2O$.

Kleine Mengen As sind regelmäßig enthalten im vulkanischen Schwefel (I, 1, 333 u. 336), in der Zinkblende, im mineralischen Sb und Bi. Ein orangegelber Schwefel der Solfataren von Neapel enthielt 11.16% As als Arsensulfid. Phipson (*Compt. rend.* **55**, 108; *J. B.* **1862**, 56). Ein javanischer, als Sulfurit bezeichneter Schwefel enthielt sogar 29.22% As. Rinne (*Central-Bl. f. Miner.* **1902**, 499; *C.-B.* **1902**, II, 853). Jeder oder fast jeder Schwefelkies und Speerkies enthält As, welches sich in dem *Lonchidit* der Freiberger Gruben von der Form des Speerkieses und Arsenikalkieses zu 4.39% findet. Breithaupt u. Plattner (*Pogg.* **77**, (1849) 135). Belgische Pyrite enthalten 0.944, norwegische 1.65 bis 1.71, spanische 1.65 bis 1.75, westphälische 1.87% Arsen. H. A. Smith (*Chem. N.* **23**, 221; *J. B.* **1871**, 1014). Auch der den Steinkohlen eingesprengte Schwefelkies ist arsenhaltig. D. Campbell (*Phil. Mag.* [4] **20**, 304; **21**, 318; *J. B.* **1860**, 170), R. A. Smith (*Phil. Mag.* [4] **20**, (1860) 408); daher Steinkohle [die bis zu 0.2% As enthalten kann, Daubrée (*Ann. Min.* [4] **19**, 669; *J. B.* **1851**, 353)] beim Verbrennen an die Luft As_2O_3 abgibt, R. A. Smith, und Dünnschliffe von Saar- und Ruhrkohle Kristalle von Pyrit und Arsenkies erkennen lassen. H. Fischer u. Rüst (*Z. Kryst.* **7**, (1882) 209).

Die natürlichen Ferrihydroxyde, ferner Spateisenstein, oolithische Eisenerze und die der Juraformation, Bohnerze, Sumpferze und Raseneisenstein, sowie die eisenhaltigen Ocker der Quellen, insbesondere von Griesbach, Rippoldsau, Teinach, Rothenfels, Cannstadt, Wiesbaden, Schwalbach, Ems, Pyrmont und des Brohltals bei Andernach enthalten As (und Cu). Dieselben Stoffe sind in den eisenreichen Ackererden von Heidelberg, in eisenhaltigen Thonen und Mergeln, namentlich im Lößmergel des Rheintals enthalten. Walchner (*Ann.* **61**, (1847) 205). Jura- und Liasmergel der Weserkette zwischen Bramsche und der Porta westphalica, sowie das diesen Gesteinen aufgelagerte, sandige und lehmige Alluvium sind arsenhaltig, auch die Erde eines Leichenfeldes der dortigen Gegend wurde (wie die Erde anderer Kirchhöfe schon von Orfila) arsenhaltig gefunden. H. Becker (*Arch. Pharm.* [2] **57**, (1849) 129). S. über den Arsengehalt der Erde eines Berliner Friedhofes Sonnenschein (*Arch. Pharm.* **143**, 245; *J. B.* **1870**, 284). — Ueber Vorkommen in Friedhofserde, Ludwig u. Mauthner (*Wien. klin. W.* **1890** Nr. 36; *C.-B.* **1890**, II, 858; *J. B.* **1890**, 2680; **1891**, 2450). Im Muschelkalk und Buntsandstein aus der Gegend von Würzburg, ferner im Mainlöß, auch in einigen Kesselsteinen. Kunkel (*Z. physiol. Chem.* **44**, 511; *C.-B.* **1905**, II, 145). – Der

bituminöse Kalk von Lobsanne im Elsaß enthält As, DAUBRÉE (*Compt. rend.* **47**, 959; *J. B.* **1858**, 173); im körnigen Kalk von Auerbach läßt sich gediegenes As erkennen. SANDBERGER (*Jahrb. Miner.* **1882**, 158; *J. B.* **1883**, 1828). Im Sande der Flüsse Großbritaniens und Irlands läßt sich auch da, wo sie nicht durch Steinkohlengruben oder in anderer Weise verunreinigt sind, As nachweisen. CAMPBELL. — Der Basalt vom Kaiserstuhl enthält 0.001 % As, DAUBRÉE (*Ann. Min.* [4] **19**, 669; *J. B.* **1851**, 353). Der Olivin der Meteoriten, nicht terrestrischer Olivin, ist arsenhaltig. RUMLER (*Pogg.* **49**, (1840) 591). Das Pallas-Meteoreisen und anderes, WALCHNER, auch das Ovifakeisen, DAUBRÉE, enthalten As, letzteres 0,41 %. DAUBRÉE (*Compt. rend.* **74**, 1541; *J. B.* **1871**, 1241).

b) *In Wässern.* — Viele Mineralwässer enthalten As, z. T. in bestimmbarer Menge, z. T. nur in dem aus dem W. abgesetzten Ocker nachweisbar. WALCHNER. WILL (*Ann.* **61**, (1847) 192; *J. B.* **1847** u. **1848**, 1014). In den Ockerabsätzen als As_2O_5 nicht als As_2O_3 vorhanden. RAMMELSBERG (*Pogg.* **72**, (1847) 574). FRESENIUS (*Ann.* **75**, 172; *J. B.* **1850**, 624).

Arsenhaltige Mineralwässer und Ocker (alphabetisch): Alexisbad. Im W. Spur As_2O_5, im Ocker der Badequelle 0.958 % As, in dem der Trinkquelle 0.025 % als As_2O_5. RAMMELSBERG (*Pogg.* **72**, 571; *J. B.* **1847** u. **1848**, 1016). Im Jahre 1847 enthielten 100 T. lufttrockner Ocker der Badequelle 0.9215, der Trinkquelle 0.1125 As_2O_3, BLEY u. DIESEL (*Arch. Pharm.* [2] **52**, (1847) 268; *J. B.* **1847/48**, 101); 1855 wurden 1.6476, resp. 0.1125 % As_2O_3 gefunden. BLEY (*Arch. Pharm.* [2] **82**, 129; *J. B.* **1855**, 839). — Antogast. Im W. der Trink- und Badequelle Spur Arsenat. BUNSEN (*Sandberger's geol. Beschr. d. Renchbäder* **16**, 16; *J. B.* **1863**, 887) — Avène. In 1 l W. soviel As, wie 0.2 mg Natriumarsenat entspricht. HUGOUNENQUE (*J. Pharm.* [3] **35**, 93; *J. B.* **1859**, 847). — Baden-Baden. In der Ungemachquelle Spur Arsenat, BUNSEN u. KIRCHHOFF (*Pogg.* **113**, 358; *J. B.* **1861**, 1093), in 1 l der Hauptstollenquelle 0.7 mg $Ca_3(AsO_4)_2$, BUNSEN (*J. B.* **1862**, 1630). Ursprungs-, Judenquelle, Bruchquelle, Murquelle und Fettquelle Spur $FeAsO_4$. BUNSEN (*J. B.* **1861**, 1091). — Bagnères de Bigorre. Spur As im Ocker. LEMONNIER (*Compt. rend.* **24**, 629; *J. B.* **1847** u. **1848**, 1017). — Bagnoles. Spur As im Wasser. HENRY (*J. Pharm.* [4] **9**, 461; *J. B.* **1869**, 1291). — Beaupreau. Spur As im W. und Absatze. ANDOUARD (*J. Pharm.* [4] **9**, 336; *J. B.* **1869**, 1291). — Berg. Spur As_2O_3 im W. des Stuttgarter Mineralbades. FEHLING (*J. B.* **1857**, 720). — Birresborn. 1.3388 % As_2O_3 im Absatze. VOHL (*Ber.* **9**, (1876) 987; *J. B.* **1876**, 1300). — Bondonneau. Spur As im Wasser. GRASSET (*Compt. rend.* **46**, 182; *J. B.* **1858**, 802). — Bourbon l'Archambault. Viel As im Schlamme. DE GOUVENAIN (*Compt. rend.* **76**, 1063; *J. B.* **1873**, 1242). — Bourbonne les Bains. Spur As im W. und Ocker. CHEVALIER u. GOBLEY (*J. Pharm.* [3] **13**, 324; *J. B.* **1847** u. **1848**, 1017). — Bourboule. In 1 l W. 8.5 mg As. THENARD (*Compt. rend.* **39**, 763; *J. B.* **1854**, 766). — Brückenau. In 1 bair. Maß W. 0.0001 Gran As_2O_3; Spur As im Ocker. KELLER (*Repert.* [2] **48**, 289; *J. B.* **1847** u. **1848**, 1014). — Burtscheid. In 1 l 0.34 mg Ca-Arsenat. WILDENSTEIN (*J. prakt. Chem.* **85**, 100; *J. B.* **1862**, 810). — Bussang (Vogesen). In 1 l W. bis 1.2 mg $FeAsO_4$, WILLM (*Compt. rend.* **90**, 630; *J. B.* **1880**, 1533); 0.6 mg As_2O_5, CHEVALIER u. SCHAUEFELE (*J. Chim. med.* [3] **4**, 401; *J. B.* **1847** u. **1848**, 1017). — Casséjoul. Spur As im Ocker. HENRY (*J. Pharm.* [3] **12**, 241; *J. B.* **1847** u. **1848**, 1017). — Ceresole Reale (Piemont). Im 1 5.7 bis 6.2 mg Natriumarsenit. MORELLI (*Chem. Ztg.* **1881**, 815; *J. B.* **1881**, 1448). — Chamalières. Spur As im Wasser. LEFORT (*J. Pharm.* [3] **32**, 264; *J. B.* **1857**, 726). — Château-neuf. Spur As im Wasser. LEFORT (*J. Pharm.* [3] **27**, 241; *J. B.* **1855**, 835). — Châteldon. Spur Natriumarsenat im W.; 0.28 % As_2O_5 im Ocker. BOUQUET (*Ann. Chim. Phys.* [3] **42**, 278; *J. B.* **1854**, 764). — Châtel-Guyon. Spur As im Wasser. CHEVALIER (*J. Chim. med.* [4] **5**, 257; *J. B.* **1859**, 845). — Chatenois (Kestenholzer Bad). Spur As im W., mehr im Ocker. CHEVALIER u. SCHAUEFELE (*J. Chim. med.* [3] **4**, 401; *J. B.* **1847** u. **1848**, 1017). — Civillina. In 1 l 7.83 bis 8.74 mg $FeAsO_4$. BIZIO (*Gazz. chim. ital.* **10**, 43; *J. B.* **1880**, 1530). — Colberg. Spur As in den Soolen. BAUCK (*Inaug.-Diss.* Göttingen **1860**; *J. B.* **1860**, 831). — Condillac. Spur As im W. SORQUET (*Compt. rend.* **46**, 584; *J. B.* **1858**, 803). — Constantine (Hammam Meschoutin) 0.5 mg As im Lit. TRIPIER (schon **1840**! *J. Chim. méd.* [2] **6**, 278; *J. B.* **1847** u. **1848**, 1013), HENRY u. CHEVALIER (*J. Chim. méd.* [3] **1**, 413; *J. B.* **1847/48** 1013). S. auch M. BRAUN (*Geol. Z.* **24**, 34; *J. B.* **1872**, 1188). — Contrexéville. Spur As im W. HENRY D. Ä. (*J. Pharm* [3] **35**, 250; *J. B.* **1859**, 846). — Court St. Etienne (Belgien). In 1 l 8.3 mg Natriumarsenit (*Chem. Ztg.* **1886**, 145). 0.7 Gran As_2O_5 in einer Gallone. PHIPSON (*Chem. N.* **60**, (1889) 67. — Cransac. Spur As im W. als Arsensulfid. BLONDEAU (*Compt. rend.* **31**, 313; *J. B.* **1850**, 628). Spur As im Ocker. CHEVALIER u. GOBLEY (*J. Pharm.* [3] **13**, 324; *J. B.* **1847** u. **1848**, 1017). — Cusset. Im 1 2 bis 3 mg Natriumarsenat; im Ocker 5.1 bis 8.4 % As_2O_5. BOUQUET (*Ann. Chim. Phys.* [3] **42**, 278; *J. B.* **1854**, 764). — Dinan. Im 1 0.078 mg $Fe_3(AsO_4)_2$. MALAGUTI (*Bull. soc. chim.* **5**, 456; *J. B.* **1863**, 898). — Donna Sara (Rumänien). Im 1 3.43 mg Natriumarsenit. PRIBRAM (*Chem Ztg.* **1886**, 145). — Driburg. Im Ocker 0.035 % As_2O_3. WIGGERS (*Arch. Pharm.* [2] **102**, 215; *J. B.* **1860**, 832); 0.085 % As_2O_5. R. FRESENIUS (*J. prakt. Chem.* **98**, 321; *J. B.* **1866**, 989). Im 1 W. 0.385 mg As_2O_3.

u. **1848**, 1014). 1 l Kochbrunnen enthält 0.15 mg Ca-Arsenat; in den Absätzen des Kochbrunnens ist das As_2O_5 ungleichmäßig verteilt und steigt in dem leichteren abschlämmbaren Teil bis auf 1.736% As_2O_5. Fresenius (*Unters. d. Mineralw. Herzogt. Nassau*, I, *Wiesbaden* **1850**; *J. B.* **1850**, 622 u. 624). Spur $Ca_3(AsO_4)_2$ im W. und Sinter der Mineralquelle im Badehause der Wilhelmsheilanstalt. Fresenius (*J. prakt. Chem.* [2] **9**, 368; *J. B.* **1874**, 1325). — Wildbad. Spur As im Wasser. Fehling (*Württ. naturw. Jahresb.* **22**, 129 u. 147; *J. B.* **1867**, 1035). — Wildungen. Spur As im Ocker des Sauerbrunnens. Fischer (*Arch. Pharm.* [2] **52**, 263; *J. B.* **1847** u. **1848**, 1014). — Ferner ist As nachgewiesen im Rheinwasser, Vohl (*Ber.* **10**, 1811; *J. B.* **1877**, 1134); im Nilwasser, Popp (*Ann.* **155**, 344; *J. B.* **1870**, 1391); der Abdampfrückstand von Meerwasser enthält 0.0009% As. Daubrée (*Ann. Min.* [4] **19**, 669; *J. B.* **1851**, 353), vgl. auch unten, Bertrand.

c) *In Stoffen pflanzlicher und tierischer Herkunft.* — Fast in jedem Kohlenbogenspektrum. Kaiser u. Runge (*Wied. Ann.* **52**, 93; *J. B.* **1893**, 154). Nach W. Stein (*J. prakt. Chem.* **51**, 302; **53**, 37; *J. B.* **1850**, 314; **1851**, 353) verbreiten brennende Holzkohlen häufig Arsengeruch und enthalten in der Asche nachweisbares As; ebenso läßt sich in der Asche des Kiefernholzes, des Strohes und der Spreu von Roggen (nicht in den Roggenkörnern), der Blätter von Brassica oleracea, der Wurzeln von Brassica rapa und der Kartoffelknollen As nachweisen. Diese Angaben bedürfen der Bestätigung (s. z. B. *J. B.* **1850**, 314 Anmerk.), doch scheint die Möglichkeit einer Aufnahme von As durch die Pflanze durch folgende Beobachtungen erwiesen. „Der weiße Arsenik, in geringer Menge angewandt, besitzt eine wohltätige Wirkung auf die Vegetation, wie dies schon lange Lampadius durch Düngung ganzer Felder bewiesen hat." Schübler (*Liebig's Agrikulturchem.* 7. Aufl. **1**, 77). Pflanzen, die in absichtlich mit As_2O_3 vermischtem Erdreich gezogen waren, enthielten in allen Teilen As, mehr in den Blättern, als in Samen und Früchten. Chatin (*Ann. Chim. Phys.* [3] **23**, 105; *J. B* **1847** u. **1848**, 823). Sie enthielten As im Wurzelstock und Wurzelblättern, nicht in Stengelblättern, Halmen und Aehren. Legrip (*Dingl.* **97**, (1845) 389). Dagegen fanden Herberger (*C.-B.* **1846**, 719) u. Girardin (*das.* **1847**, 128) Pflanzen arsenfrei, die aus mit As_2O_3 gebeizten Samen gezogen waren. — In kalifornischen Weinen bis zu einem Gehalt von 1 : 2500000. Gibbs u. James (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, 1484; *C.-B.* **1906**, I a, 580). Ueber scheinbar anormalen As-Gehalt von Wein, Fermenti (*Boll. Chim. Farm.* **45**, 217; *C.-B.* **1906**, I b, 1838). Zuweilen stammt das As des Weines aus der zum Reinigen der Fässer benutzten H_2SO_4. Barthélemy (*Compt. rend.* **97**, 752; *J. B.* **1883**, 1741). — Kann in Kartoffelknollen, weißen Rüben und Kopfkohl vorkommen, wenn dieselben auf arsenhaltigem Boden wachsen, und kann von da in den menschlichen Körper übergehen.

Auch die Kinder von Arsenikesserinnen können aus der Placenta oder der Muttermilch As aufnehmen. Brouardel u. Pouchet (*Ann. d'hygiène* **73**; *Ber.* **20**, (1887) *Ref.* 289) fanden As in der Milch einer mit Sol. Fowleri behandelten Frau. — Die Angabe von Orfila u. Couerbe (*J. Chim. méd.* **15**, 462 u. 632), daß Knochen und Muskelfleisch des gesunden Menschen, Knochen des gesunden Pferdes, Ochsen und Hammels As enthalten, von Danger u. Flandin und Chevallier (*J. Chim. méd.* **17**, 84), Barbot, Fauré u. Magouty (*J. Chim. méd.* **17**, 654), Pfaff (*Repert.* **74**, 106), Steinberg (*J. prakt. Chem.* **25**, (1842) 384) und Jaquelain (*Compt. rend.* **16**, (1843) 30) bekämpft, wurde später von Orfila (*Ann. Chim. Phys.* **77**, 159) als unbegründet zurückgenommen. Selbst in den Knochen eines den Arsendämpfen der Andreasberger Hütte 3/4 Jahr ausgesetzten Schweines ließ sich kein As auffinden. Schnedermann u. Knop (*J. prakt. Chem.* **36**, (1845) 471). — Als normaler Bestandteil in geringer, aber wägbarer Menge in der Schilddrüse von Herbivoren, Carnivoren und derjenigen des Menschen, und zwar etwa zu 1 mg in 127 g menschlicher Schilddrüse; außerdem im Thymus, Gehirn, spurenweise in der Haut, aber auch nicht in Spuren im Blut, A. Gautier (*Compt. rend.* **129**, 929; *J. B.* **1899**, 496). Ueber den Gehalt der einzelnen Organe des menschlichen Körpers an As: Gautier (*Compt. rend.* **130**, 248; *C.-B.* **1900**, I, 675). Die Ausscheidung geschieht durch die Haare, Nägel etc., fast nicht durch die Exkremente. Gautier, wohl aber durch das Menstruationsblut. Gautier (*Compt. rend.* **131**, (1900) 361). Dagegen bestreitet Hödlmoser (*Z. physiol. Chem.* **33**, 329; *C.-B.* **1901**, II, 862), daß der menschliche Körper physiologischer Weise As enthalte, desgl. Černý (*Z. physiol. Chem.* **34**, 408; *C.-B.* **1902**, I, 674). Jedoch fand Bertrand (*Pasteur Ann.* **16**, 553; *C.-B.* **1902**, II, 1218) vielfach in tier. Organen As, u. a. auch in den Schilddrüsen von auf Spitzbergen gefangenen Seehunden, wo also Verunreinigungen der Luft industrieller Art ausgeschlossen waren. Ueber Vorkommen im Organismus ferner: Bertrand (*Compt. rend.* **134**, 1434; *Bull. soc. chim.* [3] **27**, 843; *C.-B.* **1902**, II, 290; *Compt. rend.* **135**, 809; *C.-B.* **1902**, II, 1514); Gautier (*Compt. rend.* **134**, 1394; *Bull. soc. chim.* [3] **27**, 847; *C.-B.* **1902**, II, 290; *Compt. rend.* **135**, 812; *C.-B.* **1902**, II, 1515). Bertrand wies das As in vielen Fischen, Muscheln, Schwämmen und anderen Seetieren nach, Gautier in allen chlorophyllhaltigen Algen; wahrscheinlich ist das Meerwasser selbst As-haltig (vgl. oben). Das Vorkommen in normalen Geweben wurde auch bestätigt von Segale (*Z. physiol. Chem.* **42**, (1904) 175). — Die Ansicht Bertrands, daß As in jeder lebenden Zelle vorkomme, hält Gautier (*Bull. soc. chim.* [3] **29**, 913; *J. B.* **1903**, 410; *C.-B.* **1903**, II, 731) für unzutreffend, z. B. findet es sich nicht

in den Eiern u. a. m. von Fischen und Vögeln. Gautier (*Bull. soc. chim.* [3] **29**, 31; *J. B.* **1903**, 410; *C.-B.* **1903**, I, 43); dagegen Bertrand (*Bull. soc. chim.* [3] **29**, 790; *C.-B.* **1903**, II, 731; speziell in Hühnereiern, *Compt. rend.* **136**, 1083; *C.-B.* **1903**, I, 1314).

Garrigou (*Compt. rend.* **135**, 1113; *C.-B.* **1903**, I, 298) fand As in allen Gesteinen, Erzen, Wässern, Pflanzen und in allen Organen des menschlichen Körpers. Eine derartige Verbreitung bestreitet Gautier (*Compt. rend.* **135**, 1115; *C.-B.* **1903**, I, 298). Vorkommen in Milch, Brot, Gemüse, Wasser etc., Gautier u. Clausmann (*Compt. rend.* **139**, 101; *J. B.* **1904**, 513; *C.-B.* **1904**, II, 604, 1745).

d) *In Chemikalien und Handelsprodukten.* — Ueber As im Natriumphosphat, Bonjean (*Rev. intern. falsific.* **17**, 171; *C.-B.* **1905**, I, 1274). — H_2O_2 enthielt in einem Falle 0.0202 % As. Grimbert (*J. Pharm. Chim.* [6] **21**, 385; *C.-B.* **1905**, I, 1523), in einem anderen Falle 128 mg im l. Ten Bosch (*Pharmac. Weekbl.* **42**, 951; *C.-B.* **1906**, Ia, 8). — Von den Metallen des Handels sind Sb, Bi, Zn und Ni regelmäßig arsenhaltig. Ebenso (doch wohl meistens in geringerem Grade, Kraut) vieles Fe, Schafhäutl (*Phil. Mag.* [3] **17**, 570; *J. prakt. Chem.* **21**, 151; *J. B.* **1847** u. **1848**, 1013), Pb, Sn und Cu. As findet sich in fast allen Sorten Messing, Loir (*Compt. rend.* **47**, 126; *J. B.* **1858**, 173); in antiken (altpreußischen) Bronzen, Spirgatis (*Ann.* **181**, 394; *J. B.* **1876**, 259); in chinesischen Münzen, deren eine 3.44 % As enthielt, Genth (*J. of Franklin Inst.* [3] **36**, 261; *Phil. Mag.* [4] **16**, 420; *C.-B.* **1859**, 481; *J. B.* **1858**, 646).

Der Arsengehalt der Rohmaterialien, insbesondere des Schwefels und der Schwefelkiese, welche zur Darstellung von Schwefelsäure dienen, geht in diese Säure (I, **1**, 499), sowie in viele mit Hilfe von Schwefelsäure dargestellte Produkte über, namentlich (als flüchtiges $AsCl_3$) in die HCl (vgl. I, 2), in den gewöhnlichen und in den roten P (vgl. I, 2), der bis zu 1 %, Th. Husemann (*Arch. Pharm.* [3] **15**, 518; *J. B.* **1879**, 1116) As enthalten kann, in die H_3PO_4, in das Na_2SO_4 und Na_2CO_3 (II, **1**, 436). Garnier (*J. Pharm. Chim.* [5] **12**, (1885) 9) fand As im Chlorkalk und $KClO_3$, Buchner (*Chem. Ztg.* **1887**, 417) im wäßrigen $FeCl_3$, Scholvien (*Ap. Ztg.* **2**, 92) im $CHCl_3$ des Handels. Rohe H_2SO_4 enthielt 1.051, HCl 0.691, Na_2SO_4 0.029, Sodarückstand 0.442, regenerierter Schwefel vor der Reinigung 0.7 % As. H. A. Smith (*Chem. N.* **23**, 221; *J. B.* **1871**, 1014). H_2SO_4 aus Rio Tinto-Kiesen enthält 0.312 bis 0.325 %, Säure aus Zinkblende bis höchstens 0.008 % As Hasenclever (*Privatmitt.*). Präzipitiertes $Ca_3(PO_4)_2$, durch Auflösen von Knochen in HCl und Neutralisieren der Lsg. mit Kalkmilch fabrikmäßig dargestellt, enthielt 0.028 bis 0.17 % As. H. Fresenius (*Chem. Ztg.* **1888**, 1262). Nach Latour de Trèe u. Lefrançois (*Dingl.* **38**, (1830) 235) sind einige franz. Kochsalzsorten arsenhaltig, was Guibourt bestätigt, doch fand Serullas im Kochsalz von Sézanne kein As. Ueber Vorkommen in Gläsern und kaustischen Alkalien: Marshall u. Potts (*Am. Chem. J.* **10**, (1888) 425). Ueber den Arsengehalt des Glases s. III, **1**, bei Silicium. Mit arsenhaltiger H_2SO_4 bereiteter Stärkezucker enthielt im kg 2.5 bis 109.4 mg As. Ritter u. Clouet (*Industrieblätter* **1878**, 370; *J. B.* **1878**, 1148), ebenso ist Zuckerkouleur häufig arsenhaltig, Schweissinger (*Chem. Ztg. Rep.* **1887**, 50). Solaröl nimmt aus arsenhaltiger H_2SO_4 kein As auf. Krey (*Chem. Ztg.* **1886**, 1272).

In käufl. Glyzerin, Ritsert (*C.-B.* **1889**, 53, 448; *J. B.* **1889**, 2668); Paul u. Cownley (*Pharm. J.* **53**, 685; *J. B.* **1894**, 2475). Lewkowitsch (*Chem N.* **67**, 46; *J. B.* **1893**, 2159); Bougault (*J. Pharm. Chim.* [6] **15**, 527; *C.-B.* **1902**, II, 467); Barthe (*J. Pharm. Chim.* [6] **16**, 52; *C.-B.* **1902**, II, 759). Galimard u. Verdier (*J. Pharm. Chim.* [6] **23**, 183; *C.-B.* **1906**, Ia, 909).

Durch arsenhaltige anorganische oder organische Farbstoffe werden Zeuge und Papier arsenhaltig. Springmühl (*Dingl.* **205**, 174; *J. B* **1872**, 1070). Gintl (*Dingl.* **214**, 425; *J. B.* **1874**, 229). Selbst graues Fließpapier kann viel As_2O_3 enthalten. Vohl (*Arch. Pharm.* [2] **82**, 131; *J. B.* **1855**, 382). Durch arsenhaltige Tapeten wird die Zimmerluft arsenwasserstoffhaltig. Fleck (*Dingl.* **207**, 146; *J. B.* **1873**, 232). S. u. and. J. Wolf (*Chem. Ztg.* **1887**, 433).

C. *Darstellung.* a) *Im grossen.* — 1. Durch Erhitzen von Arsenopyrit oder Arsenikeisen in irdenen Röhren bis zur Sublimation des As. Hierbei läßt Arsenopyrit FeS, Arsenikeisen Fe_2As_2 als Rückstand: $Fe_2S_2As_2 = 2FeS + 2As$ und $2FeAs_2 = Fe_2As_2 + 2As$. Bei Anwendung von Arsenopyrit sublimiert zuerst etwas Arsensulfid, was durch Zusatz von Pottasche oder gebranntem Kalk zu verhindern ist. Das Erhitzen geschieht in halbglasierten Thonröhren, die mit einer thönernen Vorlage verbunden sind und zu beiden Seiten eines Galeerenofens über einer gemeinschaftlichen Feuerung liegen. Man schiebt ein durch Aufrollen eines Eisenblechs verfertigtes Rohr zur Hälfte in den aus dem Ofen hervorragenden Teil des Thonrohrs und kittet die Vorlage darüber. Das Arsen sublimiert in das Blechrohr als zusammen-

hängende, im Innern kristallinische M., die man durch Aufbiegen des Blechrohrs ablöst. — 2. Erhitzt man gepulverte Arsenerze mit $FeCl_2$ in geschlossenen Behältern, so erhält man FeS resp. Fe_2O_3, während As als Chlorid verflüchtigt und in einer Lsg. von $FeCl_2$ aufgefangen wird; aus dieser wird es mittels metallischen Eisens ausgefällt. BACHIMONT (*D. R.-P.* 80225; *Ber* 28, (1895) Ref. 504). — 3. Ueber Gewinnung von Arsenverbindungen durch Auslaugen arsenhaltiger Erze mit „Yellow liquor“, d. i. einer Lsg. von Na_2S und Na_2S_x, ROBINSON (*Engl. Pat.* 497 v. 14. 1. 1885; *Chem. Ztg.* 1886, 620). — 4. Man behandelt das Sulfid mit Erdalkalisulfid oder -hydrosulfid, wobei ein lösliches Sulfosalz entsteht. Die Lsg. wird (ohne Diaphragma) elektrolysiert, wobei sich kathodisch As, anodisch Erdalkalisulfid ausscheidet, das durch W. und CO_2 in Karbonat, H_2S und S umgesetzt wird. Glüht man das Gemenge von Sulfid und Karbonat bei Luftabschluß, so entweichen S und CO_2. Sowohl H_2S als auch CO_2 werden wieder in den Prozeß zurückgeführt. SIEMENS (*L'éclairage électr.* 8, 276; *Z. Elektrochem.* 2, (1897) 130; *Chem. Ztg.* 21, (1897) 709; auch *Z. angew. Chem.* 1893, 291). — 5. Ueber elektrolytische Abscheidung aus HCl-Lsgg. von As_2O_3 vgl. As_2O_3. Ueber elektrolytische Abscheidung auch RICHE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 13, (1878) 523); MOISSAN (*Compt. rend.* 99, (1884) 874).

Ueber Wiedergewinnung des in den Fuchsinmutterlaugen enthaltenen As als As_2O_3 s. TABOURIN u. LEMAIRE (*Bull soc. chim.* [2] 6, 254; *J. B.* 1866, 902), RANDU (*das.*), BRIMMEYR (*Dingl.* 179, 388; *J. B.* 1866, 902). WINCKLER (*C.-B.* 1877, 651; *Verh. d. Ver. z. Beförd. der Gewerbefl.* 1876, 211); MARTINS (*ebenda* 1877, 155); PARNELL (*Engl. Pat.* v. 12 5. 1876; *Ber.* 10, (1877) 1909); LEONHARDT (*D. R.-P.* 3216; *Ber.* 12, (1879) 308); GAUS (*Chem. Ztg* 1881, 622).

Metallarsenide kann man aluminothermisch aus Arsenaten gewinnen. MATIGNON u. TRANNOY (*Compt. rend.* 141, (1905) 190).

b) *Bildungsweisen ohne technische Bedeutung.* 1. Durch Zersetzung des AsH_3 durch Wärme. — 2. Durch Reduktion auf trockenem Wege von As_2O_3, As_2O_5, Arseniten oder Arsenaten usw. mittels H, C, CaC_2, TARUGI (*Gazz. chim. ital.* 29. (1899) 509), KCN u. a. m. — 3. Durch Erhitzen von $Ca_3As_2O_8$ im H-Strome wird sofort reines As erhalten. — 4. Durch Reduktion auf nassem Wege, z. B. einer salzsauren As_2O_3-Lsg. mit $SnCl_2$. BETTENDORFF (*Z. Chem.* 5, (1870) 492).

c) *Reinigung.* — Sie erfolgt durch nochmalige Sublimation, zweckmäßig unter Zusatz von Kohlenpulver, wobei mit übergerissene, fixe Beimengungen zurückbleiben und beigemengtes Arsensulfid, welches leichter flüchtig ist, zuerst sublimiert. Ueber Apparatur vgl. SCHNABEL (*Metallhüttenkunde, Berlin* 1896, 2, 494). — Man füllt ein Kochglas zur Hälfte mit As, verschließt es lose mit einem Kreide- oder Kohlenstöpsel, setzt es in einen Thontiegel, den man zur Hälfte mit Sand umgibt und bis zur Sublimation des As erhitzt. Sobald diese beginnt, stülpt man einen zweiten Tiegel über den ersten, erhitzt noch kurze Zeit und läßt erkalten. Das As findet sich im oberen Teil des Kochglases, zum Teil mit Oktaedern von As_2O_3 besetzt. Durch Sublimation in H wird es von As_2O_3 frei erhalten. Vgl. BETTE (*Ann.* 33, (1840) 355). Auch schwefelfreies As reinigt man am besten durch einfaches Erhitzen, wobei As_2O_3 und As_2O zuerst fortsublimieren und das Metall stahlglänzend zurückbleibt. RETGERS (*Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 403). — Kann durch Sublimation nicht antimonfrei erhalten werden. Zur Darstellung antimonfreien Materials muß man reines kristallisiertes Natriumarsenat mit Magnesiamischung fällen, den Nd. in HCl auflösen, dann fraktioniert mit NH_3 wieder ausfällen und die mittleren Anteile mit Zuckerkohle sublimieren. ORLOW (*Chem. Ztg.* 25, (1901) 290). — Durch Suboxyd glanzlos gewordenes As läßt sich durch Erhitzen mit kleinen Mengen J wieder glänzend erhalten. Hierbei verdampfen As_2O und J als Arsenoxyjodid, dessen Dampf das rückständige As vor der Oxydation schützt. H. LUDWIG (*Arch. Pharm.* [2] 97, 23; *J. B* 1859, 183). Oder man kocht das glanzlos gewordene As mit einer mäßig verd. durch H_2SO_4 angesäuerten Lsg. von $K_2Cr_2O_7$, BÖTTGER (*J prakt. Chem.* [2] 2, 134; *J. B.* 1870, 285), oder behandelt es mit wäßrigem NaOCl oder mit Chlorwasser.

D. *Physikalische Eigenschaften.* – As tritt in wenigstens drei allotropischen Modifikationen auf, deren erste das altbekannte, kristallinische As ist. Die

zweite Modifikation, das sog. amorphe schwarze As, wurde von HITTORF u. BETTENDORFF, die dritte, das gelbe As, wurde zuerst von BETTENDORFF unterschieden. Die Existenz einer braunschwarzen Modifikation von GEUTHER resp. ENGEL und einer roten von ERDMANN u. v. UNRUH sind noch nicht mit völliger Sicherheit nachgewiesen.

a) *Metallglänzendes, kristallisiertes Arsen.* — Trigonal. a : c = 1.4025. a = 85°38'. G. ROSE. Beobachtete Formen: z {111}, r {100}, h {455}, e {110}, an natürlichen Kristallen außerdem z {211}. Künstliche Kristalle meist von rhomboedrischem Habitus. Natürliche Kristalle sehr selten; in der Regel kugelige, nierenförmige Aggregate. (Scherbenkobalt.) (100):(010) = 94°56'; (100):(111) = 58°18'; (211):(121) = 37°54'; (111):(211) = 22°1½'. Höchst vollkommen spaltbar nach c, deutlich nach e. Härte 3.5. Spez. Gew. 5.7. G. ROSE (*Ber. Berl Akad.* **1849**, 72). V. v. ZEPHAROVICH (*Ber. Wien. Akad.* **71**, (1875) 272). P. GROTH (*Chem. Kryst.* I, 19). Außer dieser kristallographisch sicher charakterisierten Arsenmodifikation wird von BREITHAUPT (vollständige Charakteristik des Mineralreiches S. 157), FRENZEL (*N. Jahrb. Min.* **1874**, 677) und HINTZE (*Z. Kryst.* **11**, (1886) 606), eine weitere Arsenmodifikation beschrieben. Sie zeigt die auffallend geringe Härte 2, Spaltbarkeit nach einer Ebene und entzündet sich an einer Flamme. HINTZE teilt ihr den Namen *Arsenolamprit* zu, und macht eine niedrige, höchstens rhombische Symmetrie wahrscheinlich. — As in oktaedrischen Formen sublimiert angeblich aus einem Gemisch von As_2O_3 und Kohle in zwei übereinander gestellten Schmelztiegeln. ELSNER (*J. prakt. Chem.* **22**, (1841) 344). Die so erhaltenen Oktaeder sind As_2O_3, durch kleine Mengen amorphes As gefärbt, doch läßt der im Wasserstoffstrome sublimierte, von As_2O_3 freie Arsenspiegel mikroskopische Oktaeder erkennen, ebenso der durch Zersetzung von AsH_3 in der Glühhitze erhaltene Spiegel. J. COOKE (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **31**, 192; *J. B.* **1861**, 262). Nach RAMMELSBERG (*Kristallogr. Chem*, S. 103), sah auch COOKE eine Kombination von Rhomboeder und Basis für Oktaeder an; vgl. auch RETGERS (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 413).

Spez. Gew. 5.726 bis 5.728 bei 14°, BETTENDORFF, 5.628 KARSTEN, 5.672 HERAPATH, 5.709 bei 19° DUNNINGTON u. ADGER (*Chem. N.* **26**, (1872) 97), 5.76 LAVOISIER, 5.959 GUIBOURT (*J. chim. méd.* 2, (1826) 55). — Nicht sehr hart, sehr spröde, scharf giftig. Phosphoresziert beim Erhitzen auf etwas über 200°, falls Sauerstoff zugegen ist. JAUBERT (*Compt. rend.* **78**, 1853; *J. B.* **1874**, 147). Verdampft beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Sublimiert unterhalb 360° nicht. ENGEL (*Compt. rend.* **96**, (1883) 497). Der Verdampfungspunkt liegt bei etwa 449.5°, jedenfalls nicht unter 446° und nicht über 457°. CONECHY (*Chem. N.* **41**, 189; *J. B.* **1880**, 276). Beim Sublimieren ist keine Spur von Schmelzung zu beobachten, da die feinsten Unebenheiten der Oberfläche erhalten bleiben; dagegen bilden sich bei der Sublimation Aetzfiguren. RETGERS (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 403). In einem, durch ein umgebendes eisernes Rohr geschützten, zugeschmolzenen Glasrohr läßt sich Arsen bei schwacher Glühhitze zu Kugeln, LANDOLT (*Jahrb. Miner.* **1859**, 733; *J. B.* **1859**, 182), oder nach MALLET (*Chem. N.* **26**, 97; *J. B.* **1872**, 210) bei einer zwischen dem Schmelzpunkte des Sb und des Ag liegenden Temp. zu einer vollkommen dichten, kristallinischen M. vom spez. Gew. 5.709 bei 19° schmelzen, MALLET, wobei es stahlblau, mit prächtigem Stahlglanz erstarrt. DUNNINGTON und ADGER. — Der Arsendampf ist zitronengelb, LE ROUX (*Compt. rend.* **51**, 171; *J. B.* **1860**, 170), nach SCHULLER (*Chem. Ztg.* **1888**, 271) und späteren Untersuchern ist er farblos. D.D. bei 563° 10.60 (ber. 10.38), bei Cadmiumsiedehitze (also bei 720°, BECQUEREL) 10.20. H. DEVILLE u. TROOST (*Compt. rend.* **56**, 591; *J. B.* **1863**, 17). Diese D., dem Molekül As_4 entsprechend, wird bei Weißglut kleiner und nähert sich der Molekulardichte As_2, ohne sie zu erreichen. MENSCHING u. V. MEYER (*Ber.* **20**, (1887) 1833). Bei 1714° wurde die Dampfdichte zu 5.543, bei 1736° zu 5.451 gefunden (ber. für As_2 5.20). V. MEYER u. BILTZ (*Ber.* **22**, (1889) 726; *Z. physik. Chem.* **4**, 249; *J. B.* **1889**, 127). — Die durch einen Druck von 300 Atmosphären bewirkte Temperaturerhöhung beträgt 0.261, der Temperaturfall bei plötzlichem Nachlassen dieses Druckes 0.248. BURTON u. MARSHALL (*Proc. Roy. Soc.* **50**, 130; *J. B.* **1891**, 99). — Spez. Wärme 0.0830,

BETTENDORFF u. WÜLLNER (*Pogg.* **131**, (1867) 293); 0.0814, REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [2] **73**, (1840) 39). — Linearer Ausdehnungskoeffizient bei 40° 0.0000059, FIZEAU (*Compt. rend.* **68**, (1869) 1125); mittlerer Zuwachs desselben für 1° $\frac{1}{0.0000000432}$; Verlängerung der Längeneinheit von 1 bis 1000° 0.000602. FIZEAU. — Brechungsvermögen des Dampfes 0.2696, HAAGEN (*Pogg.* **131**, (1867) 117); 0.2050, GLADSTONE (*Proc. Roy. Soc.* **16**, (1867/68) 439; **18**, (1869/70) 49).

b) *Schwarzes Arsen* (*Arsenspiegel*). — Arsendampf verdichtet sich zu scheinbar amorphem Arsen, welches sich in den kälteren Teilen der mit Wasserstoff gefüllten Vorlage als graues Pulver, in den auf 220° erhitzten als zusammenhängende, in spröden Schuppen ablösbare Rinde absetzt und sich an den stärker erhitzten Stellen des zur Sublimation dienenden Verbrennungsrohres wieder in kristallisiertes As verwandelt. BETTENDORFF (*Ann.* **144**, 112; *J. B.* **1867**, 252) bringt das in b) überzuführende As in den horizontalen Teil eines an einem Ende U-förmig gebogenen Verbrennungsrohrs, der Biegung möglichst nahe, und verdampft es durch Erhitzen im H-Strome, während das U-Rohr in ein auf 220° erhitztes Oelbad taucht. Dem erhitzten Rohrteile zunächst setzt sich krist. Arsen, im U-Rohr ein Spiegel von schwarzem, (scheinbar) amorphem As ab, der vordere Teil des Rohres ist mit einem hellgelben Rauche (c) erfüllt, der sich an den Wandungen des Rohres als rasch dunkler gelb und zuletzt grau werdendes Pulver absetzt. Zur Bildung dieses sog. amorphen As ist nach HITTORF (*Pogg.* **126**, 218; *J. B.* **1865**, 130) erforderlich, daß der Dampf rasch erkaltet, während BETTENDORFF Abkühlen des Dampfes auf eine noch ziemlich hohe Temp. als Bedingung ansieht. — Das bei der Sublimation auftretende graue Pulver besteht nach BETTENDORFF aus mikroskopischen, perlschnurartig aneinandergereihten Kugeln von demselben spez. Gew. wie b) (4.710 bei 14°) und geht bei etwa 360° ebenfalls unter starker Wärmeentwicklung in a) über. Der graue Nebel ist nach RETGERS (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 434) noch nicht kristallisiertes schwarzes As.

Spröde, schwarze Krusten von muschligem Bruch, glasglänzend. BETTENDORFF. RETGERS (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 423), konnte nicht bestätigen, daß der Bruch dieser Modifikation muschelig und glasglänzend sei; er fand ihn vielmehr bei starker Vergrößerung schwach schimmernd und kristallinisch. Bei starker Vergrößerung sind deutliche Andeutungen für Kristallflächen vorhanden, so daß diese Modifikation sicher nicht amorph ist, sondern wahrscheinlich regulär kristallinisch. RETGERS. Vergleicht man aber die Modifikationen des As mit denen des P, so muß man diese Modifikation dem roten, hexagonalen, nicht aber dem gelben, regulären P an die Seite stellen, daher ist die Kristallform jedenfalls nicht regulär, sondern hexagonal. LINCK (*Ber.* **32**, (1899) 888). — Spez. Gew. bei 17° in Stücken 4.69, als Pulver 4.72 HITTORF, 4.710 bis 4.716 BETTENDORFF. — Die Umwandlung in a) erfolgt bei 360° unter Wärmeentwicklung, die bei raschem Erhitzen Zischen und Verdampfen von As bewirken kann. BETTENDORFF. — Oxydationswärmen (As_2,O_3): von a) 1568.3 Kal.; von b) 1548.4 Kal.; von c) 1635.0 Kal. Die Wärmetönung beim Uebergang von b) in a) beträgt daher + 10.0 Kal., die von c) in a) beträgt 33.4 Kal. PETERSEN (*Z. physik. Chem.* **8**, (1891) 603). Die Reaktionswärme der allotropen Modifikationen des As ist nicht wesentlich verschieden; so gab gewöhnl. As bei der Reaktion $2As + 5Br_2 + 5H_2O + aq. = As_2O_5$ (gelöst) + 10HBr + aq. + 83.00 Kal., wogegen bei der gleichen Reaktion mit der amorphen Modifikation 84.10 Kal. frei wurden. BERTHELOT u. ENGEL (*Compt. rend.* **110**, 498; *J. B.* **1890**, 278). — Unveränderlich an trockner und feuchter Luft und beständiger gegen Agentien als a). BETTENDORFF. Schon BERZELIUS fand sein Asβ, dessen spez. Gew. aber höher als das des Asα ist, selbst als feinstes Pulver unveränderlich an der Luft, auch bei 70 bis 80° und zuweilen gar bedeutend über 100°.

c) *Gelbes Arsen.* α) *Bildung.* — Der bei der Sublimation von Arsen im Wasserstoffstrome auftretende gelbe Rauch verdichtet sich zu einem gelben Pulver, in dem BETTENDORFF eine besondere (3.) Modifikation vermutete, ohne daß es ihm gelang, sie in einem haltbaren Zustande zu erhalten. Vgl. hierüber auch AsH. — Beim Sublimieren von reinem As im Vakuum, SCHULLER (*Wied. Ann.* **18**, (1883) 317, besonders *Mathem. naturw. Ber. Ungarn* **6**, (1889) 94) oder beim Erhitzen von As in CO_2 bei gewöhnlichem Druck als gelber, sich bereits in einer Minute verändernder Anflug. MAC LEOD (*Chem. N.* **70**, 139; *J. B.* **1894**, 462); vgl. auch RETGERS (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 403; **6**, (1894) 317). — In haltbarerer Form erhältlich, wenn man das durch Destillation von As im CO_2-Strome erhaltene gelbe As unter Abschluß von Tageslicht in CS_2 löst. LINCK (*Ber.* **32**, (1899) 892). — Der Dampf des Arsens riecht knoblauch- oder phosphorähnlich, wahrscheinlich nach gelbem As (vgl. daselbst); derselbe Geruch wird durch Erhitzen von As_2O_3 mit brennbaren Stoffen hervorgebracht. BERZELIUS (*Lehrb.* 3. Aufl. **3**, 53). MITCHELL (*Am. J. sci.* (*Sill.*) **19**, (1831) 122) und nach ihm die 4. und 5. Aufl. dieses Handbuchs schrieben den Arsengeruch dem Arsensuboxyd zu, doch beobachtete R. WEBER das Auftreten des Arsengeruchs beim Erhitzen in Gasen unter Umständen, bei denen eine Oxydation ausgeschlossen war. — Vgl. übrigens auch bei As_2O_3. — *Darstellung*: 1. Man destilliert aus einem Aluminiumrohr, welches in einem Eisenrohr liegt, metallisches As unter Durchleiten von CO_2 heraus, wobei man das Eisenrohr auf dunkle Rotglut erhitzt. Der aus dem Ofen herausragende Teil des Aluminiumrohres ist mit Asbest möglichst gegen Abgabe von Wärme geschützt und führt in den seitlichen Ansatz eines mit CS_2 gefüllten U-Rohres. Dieses ist auf der dem Destillationsrohr abgewendeten Seite zu einer Kugel aufgeblasen, damit es mehr CS_2 fassen kann. Durch das U-Rohr wird während der Destillation ein Strom von auf —20° abgekühltem CO_2 geleitet, wodurch der austretende As-Dampf einer plötzlichen Abkühlung unterworfen wird. Da in dem ersten U-Rohr nicht alles As absorbiert wird, so schaltet man noch eine oder zwei gleiche Rohre dahinter. Die U-Rohre werden mit Eiswasser gekühlt und sind vor Licht zu schützen. Zur Isolierung des gelben As filtriert man, verdampft das überschüssige CS_2 in einem weiten Reagenzglase bis die Lsg. gesättigt ist und kühlt dann auf —70° ab, wobei das gelbe As sich ausscheidet und das überstehende CS_2 mit einer Pipette entfernt werden kann. Hierbei ist sorgfältiger Lichtabschluß nötig. ERDMANN u. v. UNRUH (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 437). — 2. Zur Darstellung beliebig großer Mengen von gelbem As in CS_2-Lsg. läßt man den elektrischen Lichtbogen zwischen einer Kohleanode und einer aus As und Sb bestehenden Kathode inmitten CS_2 übergehen. Der CS_2 (500 ccm) befindet sich in einem Becherglase, welches in einem größeren Gefäße steht und mit reinem W. und Eis umgeben und überschichtet ist. Als Stromquelle dient eine Lichtleitung von 110 Volt mit eingeschaltetem Widerstand von 10 Ohm; die Elektroden sind durch Schrauben verschiebbar; die Kathode wird dargestellt durch Erhitzen von je 100 g gereinigtem As und Sb in einem evakuierten Schießrohr von 1 cm Durchmesser auf Rotglut und Erkaltenlassen des Rohres in senkrechter Stellung. — Kommt während des Ueberganges des Lichtbogens das CS_2 ins Sieden, so unterbricht man, bis wieder Abkühlung eingetreten ist; die Zerstäubung ist zu unterbrechen, wenn die Lsg. etwa 1 % As enthält, da das As sonst leicht wegen teilweiser Ueberkonzentration ganz ausfällt. Das Sb geht hierbei nicht in Lsg., sondern setzt sich als Staub ab. STOCK u. SIEBERT (*Ber.* **38**, (1905) 966). — 3. Ganz reines gelbes As enthält man, jedoch nur in kleinen Mengen, wenn man in einem rings von flüssiger Luft umgebenen Gefäß gewöhn-

liches As durch Erhitzen mittels des elektrischen Stromes unter Anwendung von Kryptolmasse im hohen Vakuum bei ca. 425° zum Verdampfen bringt (im Dunkelzimmer bei rotem Licht). Wird so als klar-durchsichtiger gelber Lack oder als Schwefelblumen gleichender Anflug erhalten, der noch lichtempfindlicher ist, (vgl. unten) als die nach 1) dargestellte, gröber kristallinische Form. STOCK u. SIEBERT (*Ber.* **37**, (1904) 4572).

β) *Eigenschaften.* — Beim Filtrieren einer kochend gesättigten Lsg. in CS_2 bilden sich 2 mm große, glitzernde Kristallkörner. ERDMANN und v. UNRUH. Kristallisiert beim Verdunsten der CS_2-Lsg., die ohne Zersetzung konzentriert werden kann, in wohlausgebildeten Rhombendodekaedern, welche in der Richtung der trigonalen Achsen zu Skeletten aneinandergereiht sind. — Spez. Gew. (durch Rechnung) 3.882. Oberflächenfarbe schwefelgelb, mit lichtgelber Farbe durchsichtig; optisch isotrop. Die Umwandlung beginnt, sobald der CS_2 verdunstet ist, zunächst vom Rande aus, wobei bei Betrachtung im Spektrum der violette und ultraviolette Teil zuerst, der gelbe zuletzt ausgelöscht wird. LINCK. — Wird am Lichte rötlich, dann violett, schließlich nach wenigen Minuten zu dem As des As-Spiegels. LINCK. Die Umwandlung in schwarzes As vollzieht sich ohne Leuchterscheinung. STOCK u. SIEBERT (*Ber.* **37**, (1904) 4572). Direktes Sonnenlicht bewirkt die Umwandlung schon in weniger als einer Minute, Acetylen- und Magnesiumlicht sind weniger wirksam, Auerlicht und nächstdem Gaslicht aus einem Schnittbrenner wirken noch langsamer. Eine photographische Lampe mit gelbem Glas bewirkt die Umwandlung in 5 bis 6 Minuten. Die Höhe der Temp. ist bei der Umwandlung gleichgültig, sie verläuft bei —180° in derselben Weise wie bei gewöhnlicher Temp. ERDMANN u. v. UNRUH. — Ist unterhalb —65 bis —70° auch in festem Zustande unverändert haltbar, wenn der Lichtabschluß vollständig ist. In Lsg. viel haltbarer als in festem Zustande. Nimmt man statt der gläsernen Gefäße solche aus Metall, so geht die Zersetzung gleichfalls viel schneller vor sich. — Wandelt sich in CS_2-Lsg. nicht in schwarzes As um, sondern in eine rotbraune Modifikation (e, nach LINCK As β), und zwar bei Lichtabschluß in sieben Monaten noch nicht zu 50%. ERDMANN u. v. UNRUH. — Riecht nach Knoblauch. LINCK. Der Knoblauchgeruch hält so lange an, bis die Umwandlung in schwarzes As beendet ist; gelbes As verleiht dem schwarzen As diesen Geruch. ERDMANN u. v. UNRUH. — Verflüchtigt sich schon bei einer für die Hand noch erträglichen Temp. und setzt sich an kälteren Stellen wieder ab. SCHULLER. — Ll. in CS_2, weniger in C_6H_6, Glycerin und fetten Oelen. LINCK. J und Br scheiden aus der Lsg. in CS_2 sofort ein rotbraunes, flockiges Pulver ab. LINCK.

In 100 ccm CS_2 lösen sich bei

t	+46°	+18 bis 20°	+12°	0°	—15°	—60°	—80°
g.As	11	7.5 bis 8.0	5.5 bis 6.0	3.8 bis 4.0	2.0 bis 2.5	0.8 bis 1.0	0

ERDMANN u. v. UNRUH. Die Molekulargröße durch Siedepunktserhöhung in CS_2 erwies sich als As_4. ERDMANN u. v. UNRUH.

d) *Amorphes, braunschwarzes Arsen.* — Vermischt man die aus 3 Mol. PCl_3 und 2 Mol. $AsCl_3$ bereitete Mischung bis zur völligen Lsg. langsam mit kaltem W. und dampft ein, so scheidet sich braunschwarzes, amorphes As ab, nach dem Auskochen mit W. und dem Trocknen über konz. H_2SO_4 an der Luft fast unveränderlich, GEUTHER (*Ann.* **240**, (1887) 208); spez. Gew. 3.70 bei 15°. RÜCKOLDT (bei GEUTHER). Hierher gehört nach GEUTHER auch das von ENGEL (*Compt. rend* **96**, 498; *J. B.* **1883**, 330), durch Reduktion einer Lsg. von As_2O_3 mit H_3PO_2, $SnCl_2$, metallischem Cu (AsH? vgl. III, 2, 430) oder durch Elektrolyse erhaltene sammtbraune oder schwarze amorphe As, welches indes nach ENGEL stets zwischen 4.6 und 4.7 spez. Gew. hat. Es verändert sich nicht an feuchter Luft und sublimiert nicht

bei 180°. Bei 260° im Vakuum oder bei 280° bis 310° in indifferenten Gasen verdampft es zu Anfang sehr rasch, nach einigen Stunden hört die Sublimation auf, weil der Rückstand sich in krist. As vom spez. Gew. 5.7 verwandelt hat. ENGEL (*Compt. rend.* **96**, 1314; *J. B.* **1883**, 330). S. auch ENGEL (*Bull. soc. chim.* **50**, (1888) 194; *Chem. Ztg.* **1888**, 246), der nach Kenntnis von GEUTHER's Angaben bei zwölf neuen Bestimmungen das spez. Gew. dieses As zu 4.595 bei 0° findet und GEUTHER's As für lufthaltig hält. Auch PETERSEN (*Z. physik. Chem.* **8**, (1891) 607) fand das spez. Gew. 4.6. Diese Modifikation wird jetzt vielfach als identisch mit b) betrachtet.

e) *Rotes Arsen.* — Bildet sich beim Stehenlassen einer Lsg. von gelbem As in CS_2 bei Belichtung oder im Dunkeln ziemlich langsam. Aehnelt im Aussehen dem roten Phosphor. ERDMANN u. v. UNRUH (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 449).

f) *Sog. As β.* — BERZELIUS (*Ann.* **49**, (1844) 253) unterschied ein Arsen β als allotropische Modifikation; er beschrieb dasselbe als fast weiß, stark metallglänzend, spez. schwerer als das gewöhnliche Arsen α, so daß es sich nicht mit a), b) oder c) identifizieren läßt.

E. *Chemisches Verhalten.* α) *Gegen H, O, H_2O und H_2O_2.* — H verbindet sich nicht direkt mit As. Beim Erhitzen im H-Strom ist As unverändert flüchtig, wobei das As braune Flecken einer allotropen Modifikation (vgl. AsH) liefert. VANDEVELDE (*Bull. Acad. Belg.* [3] **30**, (1895) 78). — Kristallisiertes Arsen (III, 2, 419) verändert sich an trockener Luft nicht, an feuchter Luft verliert es Farbe und Glanz, überzieht sich mit einer matt schwarzen Rinde und zerfällt endlich zu einem schwarzen Pulver. Amorphes As verändert sich nicht an der Luft, s. oben, vgl. jedoch unten, PANZER. Schon BERZELIUS, BUCHNER (*Repert.* **21**, 28), THOMSON (*Ann. Phil.* **18**, (1821) 130) beobachteten, daß manches As, [„wie es scheint das dichtere"] an der Luft Glanz und Festigkeit behält, auch nicht an Gewicht zunimmt. — War As vorher längere Zeit trockener Luft ausgesetzt gewesen, so hält es sich nachher länger an feuchter, vielleicht weil es sich mit fremden Stoffen bedeckte. Frisch der feuchten Luft dargeboten, läuft es bald mit Bronzefarbe an und bedeckt sich in einigen Tagen, rascher bei 30 bis 40°, mit As_2O, doch zerfallen ganze Stücke nie. v. BONSDORFF. Bei der Oxydation des As an der Luft wird As_2O_3, kein As_2O gebildet. Zwar nimmt zum feinsten Pulver zerriebenes As den O der Luft anfangs rasch, dann weniger rasch, endlich nicht mehr auf. entfernt man aber das an der Oberfläche der Arsenteilchen entstehende, einen Ueberzug bildende As_2O_3 durch heißes W. und trocknet das als sammetschwarzes Pulver zurückbleibende As im Vakuum, so beginnt an der Luft die Oxydation von neuem, bis nach wiederholter Entfernung des As_2O_3 endlich das As vollständig in diese Verb. verwandelt ist. Auch wenn das angewandte As bis zu 91 % zu As_2O_3 oxydiert ist, besteht der in W. unlösliche schwarze Rückstand noch aus As, ohne daß ein Arsensuboxyd in ihm nachweisbar ist. GEUTHER (*Ann.* **240**, (1887) 217). Oxydiert sich am Lichte schneller als im Dunkeln; dünne Arsenspiegel, die sich im Dunkeln ein Jahr lang unverändert hielten, verschwanden im Sonnenlicht in wenigen Tagen unter Bildung von As_2O_3; sie hielten sich auch im Lichte, wenn sie sich in einer feuchten H-Atmosphäre oder in mit P_2O_5 getrockneter Luft befanden. PANZER (*Verh. d. Vers. Deutsch. Naturf. u. Aerzte*, **1902**, II, 1 Hlft., 79; *J. B.* **1903**, 407; *C.-B.* **1903**, II, 821).

Im Sauerstoff erhitzt verbrennt As mit glänzendem weißem Lichte zu As_2O_3. An der Luft bis zum Verdampfen erhitzt, verbrennt es unter Bildung eines rötlichen, knoblauchartig riechenden Rauches zu As_2O_3; bei stärkerem Erhitzen mit blaßblauer Flamme. Hält man ein Stück As in einer Zange einen Augenblick ans Licht, so verbrennt es einige Zeit mit blaßblauer Flamme; wenn diese aufhört, fährt es fort unter Bildung eines bräunlichen Rauches abzunehmen, bis es fast völlig verbrannt ist. Es scheint neben As_2O_3 auch Suboxyd zu entstehen, welches den rötlich- oder bräunlichweißen, nach Knoblauch riechenden Rauch bildet (vgl. oben, jetzt auf Gegenwart von gelbem As zurückzuführen. EPHR.), dann völlig zu As_2O_3 verbrennt, da der Dampf des reinen As_2O_3 keinen Knoblauchgeruch zeigt und As sich bei der Verbrennungstemp. noch nicht verflüchtigt. MITCHELL (*Am. J. sci.* (*Sill.*) **19**, (1831) 122). —

Die Trockenheit des O ist bei der Verbrennung ohne Einfluß. BAKER u. DIXON (*Proc. Roy. Soc.* **45**, 1; *J. B.* **1888**, 465).

Mit W. bedecktes As verwandelt sich an der Luft bei gewöhnlicher Temp. in As_2O_3; größere Mengen gepulvertes und mit W. befeuchtetes As können sich dabei bis zur Entzündung erhitzen. BOULLAY (*J. Pharm.* **13**, 433). SCHWABE (*Br. Arch.* **11**, (1825) 262). BÜCHNER (*Br. Arch.* **19**, (1827) 258). Als die freiwillige Entzündung durch erneutes Befeuchten gehoben war, brach sie in dem als Packet versandten Arsen nach einigen Tagen wieder aus. BOULLAY. Fein gepulvertes As, das, um Stäuben zu verhindern, etwas angefeuchtet und in einem Papierbeutel in einen Korb mit Stroh verpackt war, oxydierte sich so rasch, daß das Papier verkohlte und sich ein Sublimat von As_2O_3 bildete. HIRSCHSOHN (*Russ. Z. Pharm.* **1892**, 612; *J. B.* **1892**, 622). Bläst man Luft durch W., in dem Arsenpulver verteilt ist, so färbt H_2S das W. schon nach 10 bis 15 Minuten stark gelb. ORFILA (*J. Chim. méd.* **6**, (1830) 6). — Luftfreies W. wirkt selbst beim Kochen nur sehr wenig auf As ein, besonders auf kristallisiertes, bei Gegenwart von NaOH wird wenigstens das amorphe As etwas stärker angegriffen; bei Anwesenheit von Luft findet jedoch direkte Oxydation zu As_2O_3 statt, AsH_3 wird dabei nicht gebildet. COOKE (*Chem. N.* **88**, 290; *J. B.* **1903**, 407; *C.-B.* **1904**, I, 146). Leitet man As-Dampf mit W.-Dampf durch ein glühendes Rohr, so entsteht sehr wenig Wasserstoff. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* **62**, (1836) 364). Reines W. löst beim Kochen etwas As als As_2O_3, während AsH als braunes Pulver bleibt. ORFILA. — H_2O_2 und Ozon oxydieren As zu As_2O_5. SCHÖNBEIN.

β) *Verhalten gegen andere Metalloide und deren Verbindungen.* — In Argon und Helium ist die Dampfdichte normal, es ist also kein Anzeichen für eine chemische Verbindung mit diesen Elementen vorhanden. COOKE (*Proc. Roy. Soc.* **77**, Ser. A. 148; *C.-B.* **1906**, Ia, 897). — S, Se, Te, P, Sb und Bi verbinden sich direkt mit dem As; N, B, C und Si sind ohne Einwirkung. — Beim Zusammenschmelzen mit S entsteht As_2S_5, falls der Schwefel, As_2S_2, falls das As vorwaltet, bei mittleren Mengen beider Elemente werden alle verschiedenen Sulfide des As gebildet. GÉLIS. — As-Dampf und trockenes SO_2 setzen sich langsam zu Arsensulfid und As_2O_3 um. SCHIFF (*Ann.* **117**, 95; *J. B.* **1861**, 149). Wss. Lsg. von SO_2 erzeugt bei 200° im zugeschmolzenen Rohr As_2O_3 und H_2SO_4, auch wird S abgeschieden, doch kein Arsensulfid gebildet. GEITNER (*Ann.* **129**, 350; *J. B.* **1864**, 143). Auch H_2Se und H_2Te reagieren leicht. — Kochende konz. H_2SO_4 löst As unter Entwicklung von SO_2 zu As_2O_3. ADIE (*Proc. Chem. Soc.* **15**, (1899) 133). — Verbindet sich mit Cl unter Feuererscheinung zu $AsCl_3$. DUMAS. — Reagiert mit Br und J gleichfalls sehr leicht. — Fluor reagiert unter Feuererscheinung, vgl. Verbb. von As und Fl. — HFl und HCl greifen As nicht an, nur bei Luftzutritt wird wenig $AsCl_3$ gebildet. NAPOLI. HBr und HJ reagieren infolge ihrer leichteren Dissoziation besser. — 2-n. $HClO_3$ löst fein verteiltes As leicht unter Bildung von Arsensäure, während verd. $HClO_3$ ohne Einwirkung ist. HENDRIXSON (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, 747; *C.-B.* **1904**, II, 815; auch GOOCH u. BLAKE (*Am. J. Sci.* (*Sill.*) [4] **14**, 285; *C.-B.* **1902**, II, 1272). — Mit Chlorsulfonsäure (Bd I, 2) entwickelt As bei gelindem Erwärmen lebhaft SO_2, es destilliert eine wasserhelle Flüssigkeit, die mit W. As abscheidet; bei wiederholter Destillation über As wird endlich $AsCl_3$ erhalten. Wendet man As und Chlorsulfonsäure nach dem Verhältnis von $2As + 6HSO_3Cl = 2AsCl_3 + 3SO_2 + 3H_2SO_4$ an, so bleibt As_2O_3 (mit etwas As) im Rückstande, das vielleicht durch weitergehende Einw. der erzeugten H_2SO_4 entstanden ist. HEUMANN u. KÖCHLIN (*Ber.* **15**, 418; *J. B.* **1882**, 233). — HNO_3 und Königswasser oxydieren mit großer Heftigkeit zu As_2O_3 und H_3AsO_4. Dabei wird ein Teil der (mit gleichviel W. verdünnten warmen) HNO_3 zu NH_3 reduziert. PERSONNE (*Bull. soc. chim.* [2] **1**, (1864) 163). — Eine

29 %ige Lsg. von N_3H löst unter Entwicklung von H; die Lsg. hinterläßt jedoch beim Verdunsten im Vakuum nur As_2O_3. CURTIUS u. DARAPSKI (*J. prakt. Chem.* [2] **61**, (1900) 408). — Chlorschwefel bildet $AsCl_3$ und Arsensulfid oder Schwefel, SO_2Cl_2 wirkt auf gepulvertes As schon in der Kälte, entwickelt in der Hitze SO_2 und $AsCl_3$. KÖCHLIN u. HEUMANN (*Ber.* **15**, 1736; *J. B.* **1882**, 234). — PCl_5 bildet mit Arsen PCl_3 und $AsCl_3$ (Bd. I, 2); $POCl_3$ löst As bei längerem Erhitzen auf 250° unter Bildung von PCl_3, $AsCl_3$ und Pyrophosphorylchlorid, $P_2O_3Cl_4$. REINITZER u. GOLDSCHMIDT (*Ber.* **13**, 850; *J. B.* **1880**, 275). — Destilliert unverändert in PFl_3, MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, (1885) 456, sowie in SFl_6, MOISSAN u. LEBEAU (*Bull. soc. chim.* [3] **27**, (1902) 230); mit Jodfluorid setzt es sich dagegen energisch um. MOISSAN (*Compt. rend.* **135**, (1902) 563). — Ueber die Reaktion mit JCN vgl. $As(CN)_3$. — NOCl greift As schon in der Kälte an. SUDBOROUGH (*J. Chem. Soc.* **59**, 655; *J. B.* **1891**, 428). — P_2O_5 und As setzen sich, wenn ein 3- bis 4-facher Gewichtsüberschuß von As verwandt wird, bei sechsstündigem Erhitzen auf 290° bis auf wenige % um nach: $P_4O_6 + As_4 = As_4O_6 + P_4$. — P_2S_3 (2.01 g) mit As (4.8 g) auf 300° erhitzt, reagiert zu 99 % analog. PCl_3 reagiert mit As nicht, wohl aber nach Zusatz von $AsCl_3$, es bildet sich bei zwölfstündigem Erhitzen auf 200° quantitativ $AsCl_3$ und P. KRAFFT u. NEUMANN (*Ber.* **34**, (1901) 566). — Reduziert auch V_2O_5, DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [6] **13**, (1888) 199). — Wird von flüssigem NH_3 nicht angegriffen. HUGOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] **21**, (1900) 5).

As und Arsenverbindungen färben den oberen Reduktionsraum der Bunsenflamme fahlblau. BUNSEN (*Ann.* **138**, 257; *J. B.* **1861**, 766).

γ) Verhalten gegen Metalle und Salze. — K und Na vereinigen sich mit As beim Erhitzen, desgl. viele andere Metalle, zu meist undefinierten Verbindungen, doch lassen sich auch auf Umwegen wohl definierte Arsenide erhalten. — Ueber die Reaktion mit CsH vgl. Bd. II, 1, 218. — Von Schwermetallarseniden kennt man z. B. As_2Cu_5; As_2Cd_3; As_2Sn_3 u. a. m. As vereinigt sich mit vielen Metallen beim Zusammenschmelzen, mit Zink und Blei besonders, wenn man den Dampf des As mit Hilfe von H über das erhitzte Metall leitet. DESCAMPS (*Compt. rend.* **86**, 1022; *J. B.* **1878**, 231). — Die Verbindungen mit Zn, Sn, Pb, Cd, Cu und Ag werden auch durch hohen Druck auf ein Gemisch der gepulverten Bestandteile erhalten. SPRING (*Bull. Acad. Belg.* [3] **5**, 229; *J. B.* **1883**, 28). — $AuCl_3$ wird durch As unter Bildung von Au_2As reduziert; in wäßrigen Kupferlsgg. entsteht ein schwärzlicher Nd., der nach dem Schmelzen unter Borax aus Cu_3As besteht. — Eine verd. Lsg. von KOH oder NaOH greift das As leicht an, im roten Lichte schneller als im violetten. CHASTAING (*Ann. Chim. Phys.* [5] **11**, (1877) 169). As bildet beim Schmelzen mit den Alkalihydraten Arsenalkalimetall und Alkaliarsenit, welches bei stärkerem Glühen in Alkaliarsenat übergeht. Vgl. S. 448. — Ein Gemenge von As und $KClO_3$ verpufft bei starkem Schlag, FOURCROY u. VAUQUELIN (*Ann. Chim.* [1] **21**, (1797) 237); wäßriges $KClO_3$ wird durch Kochen mit As unter Bildung von Kaliumarsenat zu KCl reduziert. — Das Gemenge von As und KNO_3 verpufft heftig beim Anzünden; eine Lsg. von $Ba(NO_3)_2$ löst As bei längerem Kochen zu arsenigs. Salz und freiem As_2O_3. SLATER (*J. prakt. Chem.* **60**, (1853) 247). — As reduziert $FeCl_3$ und $Fe_2(SO_4)_3$, rotes Blutlaugensalz. BÖTTGER (*Dingl.* **206**, 155; *J. B.* **1872**, 231), und $KMnO_4$, letzteres zu MnO_2. SLATER.

F. *Atomgewicht* = 75.0. INTERNATIONALE ATOMGEW.-KOMM. 1907. — BERZELIUS (*Lehrb.* 3. Aufl. **5**, 113) ermittelte 1818, daß 100 T. As_2O_3 beim Erhitzen mit S 48.525 SO_2 liefern, woraus (für S = 32.074, O = 16) das Atomgewicht des As zu 75.75 berechnet wird.

Nach Pelouze (*Compt. rend.* 20, (1845) 1047) werden 100 T. Ag durch 56.018, nach Dumas (*Ann. Chim. Phys.* [3] 55, 174; *J. B.* 1859, 4) werden sie durch 56 T. $AsCl_3$ gefällt, was (bei Ag 107.93, Cl 35.457) zu den Atomgewichten 75.01 und 74.95 für As führt. Aus Versuchen von Wallace (*Phil. Mag.* [4] 18, 279; *J. B.* 1859, 96), bei welchen das Verhältnis zwischen $AsBr_3$ und Ag bestimmt wurde, ergibt sich (für Br = 79.952) das Atomgewicht 74.235. Endlich führen Kessler's Versuche (III, 1, bei At.-Gew. des Cr), bei welchen 100 T. As_2O_3 durch 41.172 T. $KClO_3$ oxydiert werden konnten, falls man $KClO_3$ = 122.59 setzt, zu dem Atomgewicht 75.25 für As. Als allgemeines Mittel sämtlicher damals in Frage kommenden Versuche berechnete Clarke (*Atomic Weights, Washington* 1882, 188) As = 75.09 für O 16 und As = 74.918 für H = 1. S. auch v. d. Plaats (*Ann. Chim. Phys.* [6] 7, (1886) 499). — Durch Ueberführung von Natriumpyroarsenat in Chlorid mittels HCl fand Hibbs (*J. Am. Chem. Soc.* 18, (1896) 1044) das Atomgewicht zu 74.9158 ± 0.00222. Nach ähnlicher Methode fand Ebaugh durch Behandeln von Ag_3AsO_4 im HCl-Strom und von $Pb_3(AsO_4)_2$ im HCl- und HBr-Strom, im ersteren Falle unter nachträglichem Ueberführen des erhaltenen AgCl im H-Strom in Ag als Mittel von 26 Versuchen 75.008 ± 0.006, Ebaugh (*J. Am. Chem. Soc.* 24, 489; *C.-B.* 1902, II, 331).

G. ***Allgemeines über die Verbindungen des Arsens.*** a) ***Wertigkeit und Verbindungsformen.*** — Das Arsen ist ausschließlich drei- und fünfwertig. Verbindungen von scheinbar anderer Wertigkeit, wie AsH oder AsJ_2, besitzen zweifellos nicht das einfache Molekulargewicht, sondern enthalten eine Kette oder einen Ring von As-Atomen, wie das As überhaupt zur Polymerisation neigt (vgl. gelbes As, As_2O_3 u. a. m.). — Der Charakter des As ist vorwiegend der eines elektronegativen Elementes, obgleich es in gewissen Verbindungen, wie Arsensulfat auch als metallischer Bestandteil auftreten kann. Von den O-Verbb. des As fungiert As_2O_3 als das Anhydrid einer schwächeren, As_2O_5 als das einer stärkeren Säure, welche Derivate einer Ortho-, Pyro-, Meta- und anderer kondensierter Formen bilden, jedoch sind die freien, hydroxylhaltigen Säuren nicht, oder nicht mit genügender Sicherheit bekannt. Besonders ausgedehnt ist das Gebiet derjenigen As-Verbb., in denen der am As haftende O ganz oder teilweise durch S ersetzt ist. — Ueber das Verhalten im $AsCl_3$ s. dieses. — Die Existenz einer gasförmigen Wasserstoffverbindung weist das As gleichfalls in die Reihe der Metalloide.

b) *Spektrum.* — Das Bogenspektrum zeigt im ganzen sichtbaren Teil nicht eine einzige Linie, dagegen sehr viele zwischen λ 3000 und λ 2000. Bei λ 2349 und 2288 liegen die beiden Hauptlinien. Kaiser u. Runge (*Wied. Ann.* 52, 93; *J. B.* 1893, 154). — Emissions- und Absorptionsspektrum des Dampfes sind erheblich verschieden. Evershed (*Phil. Mag.* [5] 39, 460; *J. B.* 1895, 220). Aeltere Untersuchungen über das Spektrum vgl. Thalén (*Ann. Chim. Phys.* [4] 18, (1869) 244); Ciamician (*Wied. Ann.* 1878, 2. Abt. 867); Kirchhoff (*Ber. Berl. Akad.* 1861); Huggins (*Trans. Roy. Soc.* 1864, 139); Huntington (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] 22, (1881) 214); Hartley u. Adeney (*Trans. Roy. Soc.* 1884, 124).

c) ***Physiologisches resp. pharmakologisches Verhalten der As-Verbindungen.*** — Die As-Verbindungen wirken sämtlich giftig, auch die unl., da sie im Organismus in lösl. Verbb. übergeführt werden. AsH_3 bewirkt Gehirnerscheinungen, namentlich heftigen Kopfschmerz, gleichzeitig findet eine tiefgehende Veränderung der roten Blutkörperchen, Gelbsucht und Auftreten von Blut im Harn statt. Die meisten anderen As-Verbindungen bewirken, meist nach Ueberführung in As_2O_3 oder H_3AsO_4, einerseits intensive Kreislaufstörungen, andererseits wirken sie als Aetzmittel. Bei akuten Vergiftungen findet man hochgradige Hyperämie und Erweiterung der Gefäße der Magen- und Darmschleimhaut, starke Herabsetzung des Blutdruckes und Herzlähmung. Eine direkte Wirkung auf das Zentralnervensystem indet nicht statt. Bei chronischer Vergiftung treten Katarrhe der Schleimäute, Verfettung der parenchymatösen Organe, chronische Nierenentzündung, otorische Lähmungen und Geb[illegible]ne auf, begleitet von Anämie und

Abmagerung. — Durch Gewöhnung können die schädlichen Wirkungen des As_2O_3 aufgehoben werden (Arsenikesser in Steiermark), und sogar die Ernährung in gewisser Weise günstig beeinflußt werden. — Die therapeutische Verwendung des As ist gegeben durch die u. U. heilsame Beeinflussung des Stoffwechsels und der Ernährungsvorgänge infolge Veränderung der Kapillargefäße. Nach SCHMIEDEBERG (*Pharmakologie, Leipzig*, 5. Aufl. 1906. Daselbst auch Literatur).

H. *Analytisches.* I. *Qualitatives.* — Ueber das Verhalten des As_2O_3 und der Arsenite: S. 448, der H_3AsO_4 und der Arsenate: S. 458, 462. — Methode von MARSH: S. 434, von BETTENDORFF: S. 452, von GUTZEIT: S. 438, von REINSCH: S. 450. Biologische Probe: S. 453 — Ueber Empfindlichkeit verschiedener Arsenreaktionen, JACOBSEN (*Chem. Ind.* **9**, (1885) 399).

II. *Quantitatives.* a) *Verbindungen des dreiwertigen Arsens.* — 1. Bestimmung durch Fällen mittels H_2S (vgl. S. 449), ev. Austreiben des H_2S [dagegen BECHER (*Arch. Pharm.* [3] **36**, (1898) 287)] und direktes Wägen des As_2S_3; BUNSEN (*Ann.* **192**, (1878) 320); HOLTHOFF (*Z. anal. Chem.* **18**, (1879) 264; **23**, (1884) 378); TREADWELL (*Ber.* **24**, (1891) 1937), oder nach Oxydation des Sulfides mittels NH_3 und H_2O_2; CLASSEN u. BAUER (*Ber.* **16**, (1883) 1061); CLASSEN u. LUDWIG (*Ber.* **18**, (1885) 1104; *Z. anal. Chem.* **25**, (1886) 106); CARNOT (*Compt. rend.* **121**, (1895) 20), mittels Alkalihydroxyd und Cl oder Br, bromierter HCl oder HNO_3, Fällen mittels Magnesiamischung (s. u.) und Wägen des $Mg_2As_2O_7$, oder nach Oxydation mittels HNO_3 durch Wägen des As_2O_5, BÄCKSTRÖM (*Z. anal. Chem.* **31**, (1892) 663); FRIEDHEIM, DECKER u. DIEM (*Z. anal. Chem.* **44**, (1905) 684). — 2. Oxydation mittels $AuCl_3$ (vgl. S. 451) oder ammoniakalischer Lsg. von $AgNO_3$ (vgl. S. 451). — 3. Titrimetrische Methoden: α) Durch Jod, MOHR-CLASSEN, (Titriermethode, VI. Aufl., S. 367). Vgl. auch J. WOOLEY (*Pharm. J.* [3] **18**, (1888) 584). — β) Mit $KBrO_3$ und KBr in chlorwasserstoffsaurer Lsg., GRÖRY (*Z. anal. Chem.* **32**, (1893) 415); YOUNGER (*J. Soc. Chem. Ind.* **9**, (1890) 158); CHRISTENSEN (*Nordisc. Farmac. Tidskrift* **1896**, 77; *C.-B.* **1896**, II, 61); ENGEL u. BERNARD (*Compt. rend.* **122**, (1896) 390); SCARVASY (*Ber.* **29**, (1896) 2900). — γ) Durch $K_2Cr_2O_7$ oder K_2CrO_4, KESSLER (*Pogg.* **95**, (1855) 204; **113**, (1861) 134; **118**, (1863) 17); BUNSEN (*Ann.* **86**, (1853) 290); VOHL (*Ann.* **94**, (1855) 219). — δ) Durch $KMnO_4$, WAITZ (*Z. anal. Chem.* **10**, (1871) 188); KÜHLING (*Ber.* **34**, (1901) 404); JOLLES (*Z. angew. Chem.* **1**, (1888) 160); VANINO (*Z. anal. Chem.* **34**, (1895) 426). — ε) Durch Chlorometrie, BUNSEN (*Ann.* **86**, (1853) 290); vgl. auch JOLLES (*Z. angew. Chem.* **1**, (1888) 160). — ζ) Mit $Fe_2(SO_4)_3$, HANUS (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 111).

b) *Verbindungen des fünfwertigen Arsens.* — 1. Bestimmung als As_2S_5 nach Fällung durch H_2S: NEHER (*Z. anal. Chem.* **32**, (1893) 45); BRAUNER u. TOMICZEK (*Monatsh.* **8**, (1887) 607); LE ROY MC.CAY (*Z. anal. Chem.* **26**, (1887) 635; **31**, (1892) 372); THIELE (*Ann.* **265**, (1891) 65); PILOTY u. STOCK (*Ber.* **30**, (1897) 1649); BUNSEN (*Ann.* **192**, (1878) 106); FRIEDHEIM u. MICHAELIS (*Z. anal. Chem.* **34**, (1895) 526). — 2. Durch Fällung als As_2S_3 (in ev. Gemenge mit S) nach vorhergehender Reduktion mit SO_2 (vgl. S. 459), oder durch direkte Fällung mittels Thioessigsäure, SCHIFF u. TARUGI (*Ber.* **27**, (1894) 3437). — 3. Durch Fällung als Magnesiumammoniumarsenat und Ueberführung in $Mg_2As_2O_7$ bzw. direkte Wägung des Niederschlages: LEVOL (*Ann. Chim. Phys.* [3] **17**, (1846) 501); H. ROSE (*Pogg.* **76**, (1849) 534); WOOD (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **6**, (1873) 368); AUSTEN (*Z. anorg. Chem.* **23**, (1900) 146); WITTSTEIN (*Z. anal. Chem.* **2**, (1863) 19); PULLER (*Z. anal. Chem.* **10**, (1871) 63); VIRGILI (*Z. anal. Chem.* **44**, (1905) 492).

Weitere Literatur s. bei $MgNH_4AsO_4$. — 4. Als Uranylarsenat: WERTHER (*J. prakt. Chem.* **43**, (1848) 346); PULLER (*Z. anal. Chem.* **10**, (1871) 72); GOOCH u. BROWNING (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **40**, 66; *Chem. N.* **62**, (1890) 2415); BOAM (*Chem. N.* **61**, (1890) 219). — 5. Als Wismutarsenat: CARNOT (*Compt. rend.* **121**, (1895) 20). — 6. Als Silberarsenat: PEARCE (*Dingl.* **249**, (1883) 529; **250**, (1883) 475). — 7. Titrimetrische Methoden: α) Durch Uranylnitrat, BÖDEKER (*Ann.* **117**, (1861) 195). — β) Durch Reduktion mit KJ und HCl und Titration des abdestillierten Jods oder des gebildeten As_2O_3: WILLIAMSON (*J. Soc. of Dyers and Color.* **1896**, 86); GOOCH u. MORRIS (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 227); GOOCH u. BROWNING (*Am. J. sci.* (*Sill.*) **40**, (1890) 66).

c) *Allgemeines Verfahren der Abdestillation des Arsens aus Verbindungen des drei- oder fünfwertigen Arsens* als $AsCl_3$. — FYFE (*Phil. Mag.* [4] 2, (1851) 487; *J. prakt. Chem.* **55**, (1852) 103); SCHNEIDER (*Pogg.* **85**, (1852) 433); E. FISCHER (*Ber.* **13**, (1880) 1778); HUFSCHMIDT (*Ber.* **17**, (1884) 2245); PLATTEN (*J. Soc. Chem. Ind.* **13**, (1884) 1894); CLASSEN u. LUDWIG (*Ber.* **18**, (1885) 1104); GOOCH u. DANNER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **42**, (1891) 308); CANTONI u. CHAUTEMS (*Arch. phys. nat.* [4] **19**, (1905) 364); CLARK (*J. anal. a. appl. Chemistr.* **6**, (1892) 277); FRIEDHEIM u. MICHAELIS (*Ber.* **28**, (1895) 1414); PILOTY u. STOCK (*Ber.* **30**, (1897) 1649); DUCRU (*Compt. rend* **127** (1898) 227); HOLLARD u. BERTIAUX (*Bull. soc. chim.* [3] **23**, (1900) 300); ROHMER (*Ber.* **34**, (1901) 33).

d) *Elektrolytische Trennungen.* — SMITH u. FRÄNKEL (*Am. Chem. J.* **12**, 104, 428; *Proc. Franklin Inst.* **2**, 3; *J. B.* **1890**, 2376) von Hg, Cd, Ag und Cu. — LE ROY MC. CAY (*Chem. Ztg.* **1890**, 509; *J. B.* **1890**, 2377) von Cu. — VORTMANN (*Ber.* **24**, (1891) 2749) von Pb und Bi. — SMITH u. WALLACE (*Ber.* **25**, (1892) 779) von Au. — JANNASCH u. WASOWICZ (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 94) in Realgar, Auripigment und Molybdänglanz. — FRANKEL (*Chem. N.* **65**, (1892) 54, 66) in Arseniden. — PILOTY (*Ber.* **27**, 280; *J. B.* **1894**, 262) von Sb. — SCHMUCKER (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1893) 199) von Cu, Cd, Bi und Hg. — CLASSEN (*Ber.* **27**, (1894) 2074) von Sb. — NEUMANN (*Z. Elektrochem.* **2**, 252, 269; *J. B.* **1895**, 2729); REVAY (*Z. Elektrochem.* **4**, 313; *J. B.* **1898**, 791; *C.-B.* **1898**, I, 414, 582) von Cu. — SAND u. HACKFORD (*J. Chem. Soc.* **85**, 1018; *J. B.* **1904**, 516; *C.-B.* **1904**, II, 730). — TROTMANN (*J. Soc. Chem. Ind.* **23**, 177; *J. B.* **1904**, 517; *C.-B.* **1904**, I, 1295) kleine Mengen. — HOLLARD u. BERTIAUX (*Bull. soc. chim.* [3] **31**, 900; *C.-B.* **1904**, II, 731) von Cu.

e) *Gasvolumetr. Methoden.* — BAUMANN (*Z. angew. Chem.* **1891**, 332; *J. B.* **1891**, 2391); QUINCKE (*Z. anal. Chem.* **31**, (1892) 1; *J. B.* **1892**, 2530); RECKLEBEN u. LOCKEMANN (*Z. angew. Chem.* **19**, 275; *C.-B.* **1906**, Ia, 1049) Bestimmung von AsH_3.

f) *Kolorimetrische Methoden.* — PECK (*Pharm. J.* **1901**, 130; *C.-B.* **1901**, II, 600) in Ferrum reductum. — MAI (*Z. anal. Chem.* **41**, 362; *C.-B.* **1902**, II, 714).

g) *Reduktion nach* MARSH *und Vergleichung mit der Grösse eines aus bekannter Arsenlösung erzeugten Ringes*: SANGERS (*Am. Chem. J.* **13**, (1891) 431); F. W. SCHMIDT (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 353); RETGERS (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 405, 439); GOOCH u. MOSELEY (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894, 127).

III. *Spezielle Verfahren zur Bestimmung und Trennung des Arsens in bzw. von:* 1. *Antimon, Zinn, Blei*: BUNSEN (*Ann* **106**, (1858) 3; *Ann.* **192**, (1878) 305); NILSON (*Z. anal. Chem.* **16**, (1877) 417; **18**, (1879) 165); LOHMANN (*Z. anal. Chem.* **31**, (1892) 361); ANDERSON (*J. Am. Chem. Soc.* **13**, 210; *C.-B.* **1892**, 420); CONRADSON (*J. Soc. Chem. Ind.* **16**, 518; *J. B.* **1897**, 626); KÖHLER (*Arch. Pharm* [3] **27**, (1889) 406); DE KONINCK (*Nederl. Tijdschr. Pharm.* **6**, (1894) 365; **7**, 730; *C.-B.* **1895**, II, 1132); RAWSON (*J. Soc. Chem. Ind.* **16**, 113; *J. B.* **1897**, 696); CLARK (*J. Chem. Soc.* **61**, (1892) 424); GOOCH u. PHELPS (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 123); HAMPE (*Chem. Ztg.* **18**, (1894) 1900); ANDREWS (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, (1895) 869); PATTINSON (*J. Soc. Chem. Ind.* **17**, (1898) 211); BURMANN (*Oesterr. Z. Berg- u. Hüttenw.* **51**, (1903) 417); WALKER (*J. Chem. Soc.* **83**, (1903) 184); KOLB (*Z. angew. Chem.* **16**, (1903) 1034); MORGAN (*J. Chem. Soc.* **85**, (1904) 1001); DANZER (*J. Soc. Chem. Ind.* **16**, (1897) 403); LESSER (*Z. anal. Chem.* **27**, (1888) 218); DUCRU (*Compt. rend.* **131**, (1900) 675, 886; *Bull. soc. chim.* [3] **23**, 904; **25**, 235; *Ann. Chim. Phys.* [7] **22**, 160); LANG, CARSON u. MACINTOSH (*J. Soc. Chem. Ind.* **21**, (1902) 748, 1018); NISSENSON u. CROTOGINO (*Chem. Ztg.* **26**, 847).

2. *Chlorwasserstoffsäure.* — WIKANDER (*Chem. Ztg.* **26**, (1902) 50); HAGER (*Z. anal. Chem.* **22**, (1883) 556).

3. *Chromeisen.* — FRESENIUS u. HINTZ (*Z. anal. Chem.* **29**, (1890) 28).

4. *Eisen und Stahl, Gusseisen usw.* — v. REIS (*Z. angew Chem.* **2**, (1889) 461); *Stahl und Eisen* **9**, (1889) 720); STEAD (*J. Soc. Chem. Ind.* **14**, (1895) 444); JANNASCH u. KAMMERER (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 2845).

5. *Erze.* — PATTINSON (*J. Soc. Chem. Ind.* **12**, 119; *Z. angew. Chem.* **6**, (1893) 705;

J. B. **1893**, 2091); STEAD (*J. Soc. Chem Ind.* **14**, (1895) 444); PROST u. WINIWARTER (*Bull. de l'Ass. belg. d. chim.* **17**, 199; *J. B.* **1903**, 416).

6. *Gasgemische.* — Nachweis des AsH_3 in denselben: BRUNN (*Ber.* **21**, (1888) 2546).

7. *Gold und Platin.* — DE KONINCK u. LECRENIER (*Z. anal. Chem.* **27**, (1888) 462).

8. *Kobalt und Nickel.* — DINKLER (*Pharm. Ztg.* **41**, (1896) 638); JANNASCH u. LEHNERT (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 124).

9. *Kupfer.* — EBELMEN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **25**, (1849) 98); RIVOT, BEUDANT u. DAGUIN (*Ann. Min.* [5] **4**, (1853) 267); H. ROSE (*Z. anal. Chem.* **1**, (1862) 413); BARRILLOT (*Bull. soc. chim.* [3] **11**, 958; *J. B.* **1894**, 2473); GOOCH u. MOSELEY (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 127); CROOKES (*Select. Methods* 418); SEXTON (*Chem. N.* **45**, (1882) 255); PATTINSON (*Chem. N.* **45**, (1882) 167); HAMPE (*Z. Berg- und Hüttenw.* **1873**, 221); FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* **21**, (1882) 229); STAHL (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **1884**, 37; **1886**, 414).

10. *Schwefel und Schwefelverbindungen.* α) *Schwefel.* — STEEL (*Chem. N.* **86**, 315; *C.-B.* **1902**, II, 1014). — β) *Pyrit und Sulfide.* — MUCK (*Z. anal. Chem.* **5**, (1866) 312); FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* **20**, (1888) 34); CHARLES (*Ann. chim. anal. appl.* **1896**, 1, 465; *J. B.* **1897**, 616); BLATTNER u. BRASSEUR (*Z. angew. Chem.* **11**, (1898) 262); JANNASCH (*Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 305). — γ) *Sulfite.* — SMITH (*Chem. N.* **83**, 2; *C.-B.* **1901**, I, 279). — δ) *Schwefelsäure.* — SEYBEL u. WIKANDER (*Chem. Ztg.* **26**, (1902) 50); HAGER (*Z. anal. Chem.* **22**, (1883) 556); HATTENDORF (*Z. angew. Chem.* **9**, (1896) 130).

11. *Parisergrün.* — HAYWOOD (*J. Am. Chem. Soc.* **22**, (1900) 368, 702); AVERY u. BEANS (*J. Am. Chem. Soc.* **23**, (1901) 485).

12. *Quecksilber.* — PRETZFELD (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, (1903) 188); HAACK (*Ann.* **262**, (1891) 181); BÜLOW (*Z. anal. Chem.* **31**, (1892) 697); USLAR (*Z. anal. Chem.* **34**, (1895) 404); JANNASCH (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 132, 359); JANNASCH u. DEVIN (*Ber.* **31**, (1898) 2377).

13. *Selen und Tellur.* — BERRY (*J. Soc. Chem. Ind.* **20**, 322; *C.-B.* **1901**, I, 1343); ROSENHEIM (*Chem. N.* **83**, 277; *C.-B.* **1901**, II, 234); DAWYDOW (*Farmazeft* **3**, (1895) 1; *J. B.* **1895**, 2799).

14. *Wismuth.* — NEHER (*Z. anal. Chem.* **32**, (1893) 2092); REIMANN (*St. u. Eisen* **25**, (1906) 1395); SCHÄFER (*Z. anal. Chem.* **45**, (1906) 145).

15. *Zinn.* — EBELMEN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **25**, (1849) 92); H. ROSE (*Pogg.* **76**, (1849) 534).

16. *In organischen Substanzen.* α) *Im allgemeinen.* — MOBERGER (*Nord. farm. Tidsskrift* **1895**, 2, 7, 127; *J. B.* **1895**, 2795); GEISSLER (*Pharm. C.-H.* **36**, 591; *J. B.* **1895**, 2795); IJHEWSKI u. NIKITIN (*J. russ. phys. Ges.* **27**, 254; *J. B.* **1895**, 2795); MESSINGER (*Ber.* **21**, (1888) 2910); d'EURILIO (*Boll. Chim. Farm.* **41**, (1902) 633); PRINGSHEIM (*Am. Chem. J.* **31**, (1904) 386); MONTHULÉ (*Ann. chim. anal. appl.* **9**, (1904) 308). — β) *In Leichen usw.* — BUCHNER (*Z. anal. Chem.* **10**, (1871) 41, 158); GAUTIER (*Ann. Chim. Phys.* [5] **8**, 384; *J. B.* **1876**, 986); STRASSMANN (*Z. anal. Chem.* **32**, (1893) 518); ABBA (*Hyg. Rundsch.* **4**, 325; *J. B.* **1894**, 2471); DIETERICH (*Ap. Ztg.* **9**, 801; *J. B.* **1894**, 2473); DOREMUS (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, 667; *J. B.* **1895**, 208); VIZERN u. GUILLOT (*Ann. chim. anal. appl.* **9**, 248; *J. B.* **1904**, 519); MAI (*Z. anal. Chem.* **43**, (1904) 617); MAI u. HURT (*Z. angew. Chem.* **17**, (1904) 1601). — γ) *In Vergiftungsfällen.* — L'HÔTE (*J. Pharm.* [5] **22**, 508; *C.-B.* **1891**, I, 164); DENIGÈS (*Bull. soc. chim.* [3] **25**, 945; *C.-B.* **1902**, I, 72); BERTRAND (*Pasteur Ann.* **16**, 553; *Bull. soc. chim.* [3] **27**, 851; *C.-B.* **1902**, II, 1218, 1365). — δ) *In Nahrungsmitteln.* — ARNOLD u. MENTZEL (*Pharm. Ztg.* **47**, 101; *C.-B.* **1902**, I, 600); BERNTROP (*Z. anal. Chem.* **41**, (1902) 11). — ε) *In Bier und Brauereimaterialien, Glyzerin.* — ALLEN (*Chem. N.* **82**, 305; *C.-B.* **1901**, I, 275); B. u. A. COWNLEY (*Pharm. J.* **66**, 136; *C.-B.* **1906**, I, 704); CHAPMANN (*Analyst* **26**, 8; *C.-B.* **1901**, I, 419); THOMSON u. SHENTON (*J. Soc. Chem. Ind.* **20**, 322; *C.-B.* **1901**, I, 1115); RICHARDSON (*J. Soc. Chem. Ind.* **21**, 901; *C.-B.* **1902**, II, 539); BARTHE (*J. Pharm. Chim.* [6] **16**, 52; *C.-B.* **1902**, II, 467); BOUGAULT (*J. Pharm. Chim* [6] **15**, 527; *C.-B.* **1902**, II, 467). — ζ) *In Futterknochenmehl.* — FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* **28**, (1889) 461). — η) *In Tabak.* — BOENING (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 183). — ϑ) *In Tapeten.* — SCHWELCK (*Chem. Ztg.* **1883**, 1553); GAWALOWSKI (*Ind Bl.* **1883**, Nr. 45; ferner *Dingl.* **194**, (1869) 165; *Arch. Pharm.* **206**, (1875) 233); NAGELVOORT (*Pharm. Rundsch.* **9**, 286; *C.-B.* **1892**, I, 335); AMBÜHL (*Schweiz. Z. f. Pharm.* **30**, 49; *C-B.* **1892**, 456); WOLFF (*Pharm. C.-H.* **12**, 493; *J. B.* **1892**, 2522); LANDIN (*Chem. Ztg.* **1892**, 420); RÖSSLER (*Arch. Pharm.* **237**, 24; *C.-B.* **1899**, I, 1295); TODESCHINI (*Gazz. chim. ital.* **34**, I, 492; *J. B.* **1904**, 513); MAI u. HURT (*Z. anal. Chem.* **43**, 557; *J. B.* **1904**, 513); STRZYZOWSKI (*Oesterr. Chem. Ztg.* **7**, 77; *J. B.* **1904**, 519); BERNTROP (*Chem. Weekblad* **1**, 832; *C.-B.* **1904**, II, 1480). — ι) *In Teerfarben und -farbstoffen.* — MORPURGO u. BRUNNER (*Oesterr. Chem. Ztg.* **1**, 167; *C.-B.* **1898**, II, 505); ORTMANN (*Z. Nahrungsmitt.* **12**, 85; *C.-B.* **1898**, I, 998; HEFELMANN (*Z. öffentl. Chem.* **4**, 373; *J. B.* **1898**, 477; FILSINGER (*Z. öffentl. Chem.* **4**, 418; *C.-B.* **1898**, II, 384).

J. *Verwendung des Arsens und der Arsenverbindungen.* **1. *Des Metalls.* — Zur Fabrikation von Legierungen (Schrot, Spiegelmetall, Weißkupfer), von Realgar, Rauschgelb, zur Extraktion des Ni aus Zwischenprodd. und Abfällen, in der Feuerwerkerei, als**

Fliegengift. — 2. *Des As_2O_3.* — a) In der Medizin als solches (Acid. arsenicosum, Arsenicum album), als FOWLER'sche Lsg. (Liquor Kalii arsenicosi), als Zahnnervätzmittel (Pulvis arsenicalis Cosmi), in Salbenform (Ung. arsenicale Hellmundi). — b) Zur Herstellung von SCHWEINFURTER und SCHEELE's Grün; zur Herstellung des Fuchsins. — c) Als Entfärbungsmittel in der Glasfabrikation, zum Reinigen des Kobaltglases im Schmelzfluß zur Herstellung von Email. — d) In der Kattundruckerei als Fixierungsmittel für Aluminium- und Eisenbeizen, zum Beizen der Haare beim Schwarzfärben. — e) Zum Graubeizen von Messing und Bronze. — f) Als Konservierungsmittel (für ausgestopfte Tiere), als Ratten- und Mäusegift. — g) Zur Darstellung von H_3AsO_4. 3. *Der H_3AsO_4.* — Zur Bereitung von Anilinrot, in der Zeugdruckerei, Türkischrotfärberei und zur Befestigung der Mordants; zur Trübung venetianischer Gläser; in der Medizin. — 4. *Der Arsensulfide.* — As_2S_2 (Realgar) dient als Malerfarbe, in der Feuerwerkerei (indianisches Weißfeuer), in der Kattundruckerei, in der Gerberei (Depilatorium für Schaffelle); As_2S_3 als Malerfarbe (Königsgelb), Haarvertilgungsmittel (Rhusma), in der Färberei (Opermentküpe), zur Herstellung der Glasperlen von Murano.

Arsen und Wasserstoff.

A. As_2H_2. *Wasserstoffarsen. Fester Arsenwasserstoff.* — 1. Bildet sich bei Zers. von Arsenkalium oder Arsennatrium durch W. und bleibt dabei als braunes Pulver zurück, welches beim Erhitzen H entwickelt und an der Luft erhitzt verbrennt. H. DAVY. GAY-LUSSAC u. THENARD. Auch wenn es vorher bei 100° im H-Strome getrocknet wurde, entwickelt es bei stärkerm Erhitzen H, frei von As. MAGNUS (*Pogg.* **17**, (1829) 526). — Hat man das Arsennatrium oder -kalium durch Glühen der Metalle in AsH_3 bereitet, so bildet es mit W. neben viel gasförmigem Arsenwasserstoff einen braunen, sammetartigen Rückstand, der gewaschen und getrocknet obige Zusammensetzung zeigt; andere (durch Zusammenschmelzen bereitete? KRAUT.) Gemenge von As und Na liefern mit As verunreinigtes As_2H_2. JANOWSKY (*Ber.* **6**, 220; *J. B.* **1873**, 230). — 2. Wird durch Einwirkung von AsH_3 auf PCl_5 erhalten und zwar, solange noch ein Ueberschuß des PCl_5 vorhanden ist, frei von Phosphorarsen. JANOWSKY (*Ber.* **8**, (1875) 1637): $AsH_3 + PCl_5 = PCl_3 + 2HCl + AsH$. Bei der Reaktion wird kein H frei. JANOWSKY. — 3. Bei der Zers. des gasförmigen AsH_3 durch dunkle elektrische Entladung werden aus 1 Vol. AsH_3 nur 1.286 Vol. H erhalten (statt 1.5 Vol.), der Rest des H findet sich in dem als feste schwarze M. abgeschiedenen Wasserstoffarsen. OGIER (*Ann. Chim. Phys.* [5] **20**, (1861) 17). Hiernach hält OGIER die abgeschiedene Verbindung für As_2H. — 4. Die braunen Flecken, welche bei Berührung einer AsH_3-Flamme mit einer kalten Porzellanschale entstehen, sind nach RETGERS (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 429) nicht, wie früher angenommen, schwarzes As, sondern AsH, da sie selbst in ziemlich dicker Schicht deutlich braun sind, während das schwarze As auch in dünnster Schicht rein schwarz aussieht. Im Gegensatz zum schwarzen As lösen sich die braunen Flecken bei gelindem Erhitzen mit KOH in CH_2J_2 und besonders in Xylol. Auch ammoniakalische Ag-Lsg. wird durch die braunen Flecken viel leichter reduziert, als durch schwarzes As. RETGERS. VANDEVELDE (*Bull. Acad Belg* [3] **30**, 78; *J B* **1895**, 625, konnte eine direkte Vereinigung von As und H nicht konstatieren und hält die braunen Flecken, welche RETGERS für AsH ansah, für eine allotrope Modifikation des As. — In den folgenden Fällen scheint entweder eine Verwechslung zwischen Wasserstoffarsen und amorphem Arsen III, 2, 422, d) vorzuliegen oder das erhaltene As_2H_2 ist doch mit freiem As verunreinigt. a) Elektrolisiert man W. mittels einer 60-paarigen VOLTA'schen Säule unter Anwendung einer Kathode aus As, so bedeckt sich dieselbe mit Wasserstoffarsen. H DAVY. So erhielt MAGNUS (*Pogg.* **17**, (1829) 526), der eine schwächere Batterie anwandte, nur eine Spur, SOUBEIRAN (*Ann. Chim. Phys* **43**, (1830) 407; *Pogg.* **19**, 1830) 191) kein As_2H_2. Bei der Elektrolyse von in W. gelöstem As_2O_3 scheidet sich in der Flüssigkeit und an der Platinelektrode festes Wasserstoffarsen ab. OLSZEWSKI (*Arch. Pharm.* [3] **13**, (1878) 563). — b) Löst man eine Legierung von 1 T. As mit 5 T. Zn, durch anfangs gelindes,

dann heftiges Glühen aus reinem As und reinem Zn bereitet, in HCl, wobei eine stürmische Entw. von H und AsH_3 eintritt, so färbt sich die Lsg. rasch gelb, dann ziegelrot und endlich dunkelbraun und scheidet Wasserstoffarsen als rotbraunes Pulver ab, noch mit etwas Kohle verunreinigt, $^1/_3$ % der Legierung betragend und auf 2 At. As 1 At. H enthaltend. Dasselbe zerfällt bei 200° in H und As, es verglimmt angezündet mit gelber Flamme wie Zunder, wird durch NH_3, KOH und NaOH schon in der Kälte allmählich unter B. von Alkaliarsenat zersetzt und verhält sich gegen Cl, Br und HNO_3 wie fein verteiltes Arsen. WIEDERHOLD (*Pogg.* **118**, 615; *J. B.* **1863**, 231). Nach SOUBEIRAN (*Pogg.* **19**, (1830) 191) bilden Arsenzinn und Arsenzink beim Behandeln mit Säuren kein Wasserstoffarsen, sondern hinterlassen als Rückstand eine in Säuren unl. Legierung mit Ueberschuß von As; nach WIEDERHOLD zeigt nur arsenreiches, nicht das nach seiner Vorschrift bereitete Arsenzink dieses Verhalten. Aber auch die nach WIEDERHOLD's Vorschrift dargestellte Legierung scheidet nach ENGEL (*Compt. rend.* **77**, 1547; *J. B.* **1873**, 231) beim Auflösen in Säuren nur wasserstofffreies As ab, auch zeigt (durch H_3PO_2 aus mit HCl versetzter wss. Lsg. von As_2O_3) gefälltes As beim Berühren mit einem glimmenden Körper das Verglimmen von WIEDERHOLD's Wasserstoffarsen. — c) Eine mit HNO_3 angesäuerte wss. Lsg. von As_2O_3 scheidet auf reinem Zn festes Wasserstoffarsen ab, ebenso bedeckt sich das Zink im MARSHschen Apparate mit dieser Verb., falls die angewandte H_2SO_4 HNO_3 oder HNO_2 enthält. Die Ggw. fremder Metalle oder organischer Substanzen verhindert die B. des festen Wasserstoffarsens. BLONDLOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **68**, 186; *J. B.* **1863**, 681). — d) Der bei langsamer Einw. der Luft oder des Cl auf AsH_3 sich bildende Nd. ist nach SOUBEIRAN wasserstofffreies As, nach WIEDERHOLD besteht der Nd. aus As, wenn Cl zersetzte, aus einem Gemenge von Wasserstoffarsen und freiem As, wenn Luft, HNO_3 oder NO auf AsH_3 einwirkte. Der bei Oxydation des AsH_3 durch lufthaltiges W. entstehende Absatz ist bei Anwendung von viel Luft schwarz, pulvrig und fast reines As, bei wenig Luft flockig, braun und vielleicht Wasserstoffarsen. BRUNN (*Ber.* **22**, (1889) 3205). — Bei der Zers. des AsH_3 durch $HgCl_2$ wird HgCl, DUMAS, durch H_2SO_4 wird As_2H_2 gebildet, HUMPERT. S. unten.

			JANOWSKY.	
2As	150	98.68	98.72	98.65
2H	2	1.32	1.04	1.51
As_2H_2	152	100.00	99.76	100.16

B. AsH_3. *Arsenwasserstoff (früher auch Arsin genannt).* I. *Bildung und Darstellung.* — 1. Durch H reduziertes As bildet mit Zn und HCl im MARSHschen Apparate viel AsH_3, mit Fe und HCl nur Spuren, außer bei Ggw. von $SbCl_3$, welches die B. von AsH_3 durch Fe begünstigt. J. THIELE (*Dissert., Halle* **1890**, 25). Schon SOUBEIRAN erhielt aus Arsenpulver mit Zn und HCl AsH_3-haltigen Wasserstoff, s. unten. — 2. Durch Zersetzen von Arsenkalium oder Arsennatrium durch W. oder verd. SS. neben As_2H_2. Schon an feuchter Luft entwickelt Arsennatrium AsH_3. Hat man das Arsennatrium durch Erhitzen von Na in (wasserstoffhaltigem) AsH_3 bereitet, so liefert es bei der Zers. durch sehr verd. SS. AsH_3 mit sehr wenig freiem Wasserstoff. JANOWSKY (*Ber.* **6**, (1873) 220). — Zur Darst. des Arsennatriums bedeckt man in einem Porzellanschiffchen befindliches As_2O_3 mit frisch geschnittenem Na, wobei jedoch das As_2O_3 in sicherem Ueberschusse bleiben muß, und erhitzt das Schiffchen in einem innen mit Asbest belegten Verbrennungsrohr. Sobald das Glas rot wird, tritt plötzliche Rk. ein, die zur Zertrümmerung der Röhre führen kann. Das so erhaltene Prod. liefert mit verd. SS. AsH_3 von mehr als 90 %. SAUNDERS (*Chem. N.* **79**, (1899) 66). — 3. In sehr reinem Zustande und frei von H erhältlich durch Zers. von Ca_3As_2, mit Ausnahme des nach Methode 1 (vgl. Ca_3As_2) dargestellten. LEBEAU (*Ann. Chim. Phys.* [7] **25**, (1902) 478). — 4. Durch Auflösen von Arsenzink, -zinn oder -eisen in verd. HCl oder H_2SO_4. Bei der Zers. des Arsenzinks bleibt viel zinkhaltiges As zurück. JANOWSKY. — Man schmilzt Zn mit gleichviel As zusammen und löst die gepulverte Legierung in einem Gemisch von 1 T. konz. H_2SO_4 und 3 T. W. oder besser in konz. HCl. SOUBEIRAN (*Ann. Chim. Phys.* **43**, (1830) 407). So erhält man reines AsH_3 [weniger als 1 % durch $CuSO_4$ nicht absorbierbaren H enthaltend, OGIER (*Ann. Chim. Phys.* [5] **20**, (1880) 17)], während dem aus Arsenzinn durch HCl und besonders dem aus Zn und Arsenpulver durch Säuren entwickelten Gase viel freier H beigemengt ist. SOUBEIRAN. Auch A. VOGEL (*J. prakt. Chem.* **6**, (1835) 345) erhielt aus einer Legierung von 32.1 T. Zn und 37.6 As mit HCl ein reines Gas. —

5. SERULLAS (*J. Phys.* **98**, 136) bereitet durch zweistündiges Glühen von 2 T. Antimonsulfid, 2 T. Weinstein und 1 T. As_2O_3 im geschlossenen Tiegel K und As enthaltendes Sb und behandelt dieses mit Wasser. Dieses Gas ist nach SOUBEIRAN (*Pogg.* **19**, (1830) **192**) reiner als nach anderen Methoden bereitetes, doch scheint es nicht auf Sb geprüft zu sein. — 6. Ueber Gewinnung aus Aluminiumarsenid, FONCEZ-DIACON (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1315).

7. Bildet sich beim Auflösen von Zn in verd. HCl oder H_2SO_4, welche As_2O_3 beigemischt enthält. PROUST. Eine wss. Lsg. von As_2O_3 ohne Zusatz einer anderen Säure entwickelt mit Zn kein Gas. L. GMELIN. Der Nachweis des so gebildeten AsH_3 im MARSH'schen Apparat gelingt bei Anwendung von HCl ebensogut, wie bei Anwendung von H_2SO_4. BECKURTS (*Arch. Pharm.* [3] **22**, (1884) 681) — Nach L. A. BUCHNER (*Repert.* **59**, 234) und DUPASQUIER (*Compt. rend.* **14**, (1842) 511) erhält man, falls Fe statt Zn benutzt wird, neben HCl oder H_2SO_4 kein AsH_3, und bei Sn sehr wenig Wendet man statt des Zn schwefelfreies, elektrolytisch abgeschiedenes Fe und HCl an, so entwickelt sich anfangs AsH_3, doch wird die Hauptmenge des Arsens gefällt und dann nur schwierig wieder in AsH_3 verwandelt. Anwesenheit von Sb vergrößert die Menge des AsH_3, ohne daß SbH_3 auftritt. THIELE (*Ap.-Ztg.* **1890**, 86). Statt des Zn kann Mg angewandt werden. DRAPER (*Dingl.* **204**, 320; *J. B.* **1872**, 901).

Gewisse Metallsalze wirken auf die Entwicklung des AsH_3 aktivierend ein, so $CuSO_4$, noch besser H_2PtCl_6, doch ist bei diesem die Entwicklung anfangs zu stürmisch. $MnSO_4$ wirkt nur sehr wenig, $FeSO_4$ hält As zurück, Ag-, Co-, Ni-, Hg- und andere Sulfate sind ohne Vorteil. MAI u. HURT (*Z. anal. Chem.* **43**, (1904) 557). Auch VAMOSSY (*Bull. soc. chim.* [3] **35**, 24; *C.-B.* **1906**, I a, 703) empfiehlt Cu oder Pt als Aktivierungsmittel; metallisches As aktiviert gleichfalls stark. Nach GAUTIER (*Bull. soc. chim.* [3] **35**, (1906) 239) kann man Cu-Zusatz bei quantitativen Bestimmungen nicht verwenden. Nach CHAPMAN u. LAW (*Analyst* **31**, 3; *C.-B.* **1906**, I a, 784), ist die Beschleunigung auf elektrische Erscheinungen zurückzuführen; der Betrag der Ueberspannung, welche für die betr. Metalle nötig ist, um H_2 zu entwickeln, ist hierbei maßgebend, und die reduzierende Kraft ist dieser Ueberspannung proportional. Daselbst auch über Wirkung des Zusatzes von Salzen anderer Metalle — Bei Ggw. von $HgCl_2$ wird die B. von AsH_3 gehindert, da sich eine As-Hg-Verb. ausscheidet. VITALI (*Boll. Chim. Farm.* **44**, 49; *C.-B.* **1905**, I, 770). — Ggw. organischer Substanzen oder durch Zn reduzierbarer Metalle beeinträchtigt die B. des AsH_3; Ggw. starker H_2SO_4 oder HCl verhindert die Abscheidung von As in der Entwicklungsflasche. POLENSKE (*Z. angew. Chem* **1889**, 318; *C.-B.* **1889** b, 58). Die Empfindlichkeit der Probe nach MARSH wird angeblich vermindert durch H_2PtCl_6, ebenso durch Anwendung von platiniertem oder versilbertem Zn. THIELE (*Ap.-Ztg.* **1890**, 87). Enthält die Schwefelsäure HNO_3 oder HNO_2, so wird statt des gasförmigen AsH_3 die feste Verbindung As_2H_2 auf dem Zink abgeschieden, BLONDLOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **68**, (1863) 186).

8. Beim Auflösen von Zn, Sn oder Fe in Arsensäure oder einer Mischung derselben mit HCl oder H_2SO_4. SCHEELE. Auch Arsensäure ohne andere Säure liefert mit Zink AsH_3. L. GMELIN [gegen FISCHER (*Pogg.* **9**, (1826) 261)]. —

9. Auch beim Kochen von arsenhaltigem Cu mit HCl, ABEL u. FIELD (*Chem. Soc. Qu. J.* **14**, 290; *J. B.* **1861**, 863), beim Behandeln von arsenhaltigem Pb mit HBr, HARDING (*Ber.* **14**, (1881) 2092) wird AsH_3 gebildet. — 10. Aus arsenhaltigem Schwefeleisen entwickelt verd. H_2SO_4 arsenwasserstoffhaltigen H_2S. BLOXAM (*Chem. Soc. Qu. J.* **13**, 338; *J. B.* **1860**, 647). H im Entstehungszustande reduziert frisch gefälltes As_2S_3 zu AsH_3, daher aus FeS, Zn und arsenhaltiger H_2SO_4 entwickelter (wasserstoffhaltiger) H_2S arsenhaltig ist. MYERS (*Ann.* **159**, (1871) 127). Geschmolzenes und gepulvertes Arsensulfid wird durch H im Entstehungszustande nicht zersetzt. R. OTTO (*Ber.* **12**, (1879) 216). Arsenkies entwickelt mit Zn und HCl AsH_3. SKEY (*Chem. N.* **34**, 147; *J. B.* **1876**, 216). — 11. Aus alkal. arsenhaltigen Flüssigkeiten entwickelt Zn, FLEITMANN (*Ann.* **77**, 127; *J. B.* **1850**, 601), Eisendraht in Berührung mit Zinkfeile, FLÜCKIGER, Al, GATEHOUSE (*Chem. N.* **27**, 189; *J. B.* 1873, 924), O. JOHNSON (*das.* **38**, 301, *J. B.* **1878**, 1051), Natriumamalgam, E. W. DAVY (*das.* **33**, 58; *J. B.* **1876**, 987), AsH_3-haltigen Wasser-

stoff. Arsenate werden in alkal. Lsg. durch H im Entstehungszustand erst bei 12- bis 24-stündigem Stehen oder beim Erhitzen zu AsH_3 reduziert. REICHARDT (*Arch. Pharm.* [3] **21**, (1883) 592). — Auch durch Erwärmen mit NH_3, NH_4Cl und einem Gemenge von Zn und Fe wird aus Arsenlsgg. AsH_3 entwickelt. HIMMELMANN (*Z. anal. Chem.* **7**, 477; *J. B.* **1868**, 881). Wirkt Zink auf eine alkal. Lsg., die Antimon und Arsen enthält, so wird erst dann AsH_3 entwickelt, wenn alles Sb gefällt ist. HAGER (*Z. anal. Chem.* **11**, 82; *J. B.* **1872**, 901). — 12. Der mit Hilfe eines elektrischen Stromes aus arsenhaltigen Flüssigkeiten entwickelte H enthält AsH_3, selbst bei 0.015 mg As_2O_3 erkennbar, bei Gegenwart von H_3AsO_4 wenigstens nach dem Zusatz von SO_2 oder H_2S. BLOXAM (*Chem. Soc. Qu. J.* **13**, 12 u. 338; *J. B.* **1860**, 645). Auch H_3AsO_4 bildet so AsH_3, falls nicht zu viel HCl vorhanden und als negativer Pol ein dünner Platindraht angewandt wird. OLSZEWSKI (*Arch. Pharm.* [3] **13**, (1878) 563). S auch C. H. WOLFF (*Pharm. C.-H.* **1886**, 608), DONNY u. LYNCH (*Z. anal. Chem.* **9**, 105; *J. B.* **1869**, 870). — 13. Durch die Vegetation von Schimmel und Pilzen, bei der Wasserstoff frei wird, wird aus Arsen AsH_3 gebildet. SELMI (*Ber.* **7**, (1874) 1642), vgl. die sog. „physiologische Probe". S. 453. — Ueber Bildung aus arsenhaltigen Tapeten an feuchter Luft s. FLECK (*Dingl.* **207**, 146; *J. B.* **1873**, 232), REICHARDT (*Arch. Pharm.* [3] **21**, (1883) 271), J. WOLF (*Chem. Ztg.* **1887**, 433).

14. Durch Erhitzen von As oder von einem Gemenge von Arsensulfid mit Na_2CO_3 im Wasserstoffstrome wird kein AsH_3 gebildet. Allerdings setzt der H, sowohl beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr, wie auch, wenn seine Flamme durch eine Porzellanschale abgekühlt wird, Arsenspiegel und Flecke ab. doch nur weil er fein verteiltes As enthält, welches durch Waschen mit W. und nachheriges Durchleiten durch mit feuchter und trockner Baumwolle gefüllte Röhren völlig entzogen werden kann. FRESENIUS u. v. BABO (*Ann.* **49**, (1844) 305).

II. *Reinigung.* — Man läßt das nach einer der obigen Methoden bereitete Gas durch auf —20° gekühlte Gefäße streichen, wobei es die Hauptmenge der Feuchtigkeit verliert, trocknet es dann völlig durch Ueberleiten über HPO_3 und verflüssigt es in einer Mischung von Aceton und CO_2. Das daraus absiedende Gas ist völlig rein. LEBEAU (in MOISSAN, *Traité de Chim. minérale*, Bd. **1**, (1904) 817).

III. *Physikalische Eigenschaften.* — Farbloses Gas D. 2.695 (ber. 2.692) DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* **33**, (1826) 355; *Pogg.* **9**, (1827) 308). Wird unter —40° zur wasserhellen tropfbaren Flüssigkeit, STROMEYER, aber selbst bei —110° nicht fest. BLEEKRODE. Verflüssigt sich bei —55° zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei —119° erstarrt. OLSZEWSKI (*Phil. Mag.* [5] **39**, 188; *J. B.* **1895**, 38). — Flüssiges AsH_3 leitet die Elektrizität sehr schlecht. BLEEKRODE. Rötet Lackmus nicht. — Riecht sehr widerlich, ekelerregend und wirkt eingeatmet selbst dann sehr giftig, wenn es mit viel Luft oder H gemischt ist. GEHLEN u. BULLACKER starben infolge des Einatmens von AsH_3 in 9 und 12 Tagen. — 1 Vol. W. absorbiert $^1/_5$ Vol. AsH_3 und erhält dadurch die Eigenschaft, viele Metallsalze dunkel zu fällen. SOUBEIRAN. Das Gas wird nicht merklich absorbiert von wss. Alkalien, A. und Ae., dagegen reichlich von Terpentinöl und ein wenig von fettem Oel. — Bildungswärme —36.70 Kal. OGIER (*Compt. rend.* **87**, (1878) 210).

IV. *Chem. Verhalten.* 1. *Zerfall in As und H.* — AsH_3 zerfällt beim Aufbewahren im zugeschmolzenen Rohr. sowohl im Lichte wie auch im Dunkeln. BERTHELOT (*Compt. rend.* **93**, (1880) 615; *Ann. Chim. Phys.* [5] **20**, (1880) 20, bei OGIER). Ganz reines AsH_3 ist ziemlich beständig. LEBEAU. Schon A. VOGEL beobachtete, daß dem Sonnenlichte ausgesetztes AsH_3 die Wandungen des Glases in wenigen Tagen mit einer schwarzen Schicht überzieht, aber auch bei mehrmonatlicher Einw der Sonne nicht völlig zersetzt wird. Im Dunkeln setzt AsH_3 in acht Tagen nur einige schwarze Flocken ab. — Beim Ueberleiten über Baumwolle oder Glaswolle zwecks Trocknung wird AsH_3 merklich zersetzt, ebenso wird die Zers. einer wss. Lösung durch Ggw. feinfaseriger Körper beschleunigt. LOCKE-

MANN (*Z. angew. Chem.* 18, 491; *C.-B.* 1905, I, 1301). — Bei Ggw. von O geht der anfängliche Zerfall in As und H mit wachsender As-Abscheidung immer mehr in den Oxydationsvorgang $4AsH_3 + 3O_2 = 4As + 6H_2O$ über. LOCKEMANN.

Schon die Hitze einer Spiritusflamme reicht hin, das Gas in As und H zu zersetzen. GAY-LUSSAC. Hierbei liefern 2 Vol. AsH_3 3 Vol. Wasserstoff. SOUBEIRAN. Auf dieser Zersetzung beruht der bekannte Nachweis des As nach MARSH-BERZELIUS (*N. Edinb. Phil. J.* 1836, 229; *Rep. Pharm.* 9, (1837) 220). Neuere, besonders wichtige Arbeiten über die Ausführung dieser Probe: THIELE (*Ann.* 265, 55; *J. B.* 1891, 2448); LOCKEMANN (*Z. angew. Chem.* 18, 416; *C.-B.* 1905, I, 1336); LING u. RENDLE (*Analyst* 31, 37; *C.-B.* 1906, Ia, 897); VAMOSSY (*Bull soc chim.* [3] 35, 24; *C.-B.* 1906, Ia, 703); GAUTIER (*Bull. soc. chim.* [3] 35, 207; *C.-B.* 1906, Ib, 1630); RECKLEBEN u. LOCKEMANN (*Z. angew. Chem.* 19, 275; *C.-B.* 1906, Ia, 1049). — AsH_3 zersetzt sich nicht beim Durchleiten durch eine auf 225° erhitzte Spirale, bei 230° erfolgt jedoch im Laufe einer Stunde eine Dissoziation und Abscheidung von As an den kälteren Teilen der Spirale. O. BRUNN (*Ber.* 22, (1889) 3205). In der Hitze aus AsH_3 abgeschiedenes As bildet mit der Lupe erkennbare Kristalle vgl. S 420. COOKE. Die Zers. in der Hitze dient zum Nachweis des As, vgl. oben, kann aber auch zur Gewichtsbestimmung desselben benutzt werden, vgl. POLENSKE (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 5, 357); KÜHN u. SAEGER (*Ber.* 23, (1890) 1798), (Fixierung auf einem gewogenen Pt-Draht); DRAPER (*Dingl.* 204, (1872) 385; *J. B.* 1872, 900); LEHMANN (*Russ. Z. Pharm.* 27, 193; *J. B.* 1888, 2615); CHAPMAN u. LAW (*Analyst* 30, 306; 31, 3; *C.-B.* 1905, II, 1578); BISHOP (*J. Am. Chem. Soc.* 28, 178; *C.-B.* 1906, Ib, 1460); BERTRAND u. VAMOSSY (*Ann. Chim. Phys.* [8] 7, 523; *C.-B* 1906, Ib, 1461); SANGERS (*Am. Chem. J.* 13, (1891) 431); GOOCH u. MOOSELBY (*Z. anorg. Chem.* 7, (1894) 127); SCHMIDT (*ebendaselbst* 1, (1892) 353); RETGERS (*ebendaselbst* 4, (1893) 405, 439).

Dunkle elektrische Entladungen zerlegen AsH_3 in As und H. OGIER. Elektrische Funken zersetzen ohne Explosion, BERTHELOT (*Compt. rend.* 93, (1880) 615), ein einziger elektrischer Funke bewirkt reichliche Abscheidung von As, nach wenigen Augenblicken ist die Zers. vollständig. OGIER. Hierdurch lassen sich sehr kleine Mengen As nachweisen. v. KLOBUKOW (*Z. anal. Chem.* 29, 129; *J. B.* 1890, 2377); WOLFF (*C.-B.* 1891, II, 776; *J. B.* 1891, 2398).

2. *Verhalten gegen Sauerstoff.* — AsH_3 läßt sich in Berührung mit Luft oder Sauerstoff durch eine Flamme oder durch den elektrischen Funken entzünden und verbrennt mit blauweißer Flamme zu W. und As_2O_3, oder, bei Ggw. einer ungenügenden Menge O, unter Abscheidung von As. Mit überschüssigem O gemischt verpufft es beim Entzünden heftig, wobei 2 Vol. AsH_3 3 Vol. O verbrauchen. DUMAS, SOUBEIRAN: $2AsH_3 + 6O = As_2O_3 + 3H_2O$. Gegen STROMEYER (*Comment. Soc. Götting.* 16, 141), und THENARD, welche, ersterer wegen Beimengung von H, andere Verhältnisse fanden. — In Berührung mit lufthaltigem W., STROMEYER, oder mit (feuchter?) Luft gemengt, SOUBEIRAN, scheidet das Gas nach längerer Zeit As ab; nach BRUNN (*Ber.* 22, (1889) 3203) entsteht hierbei As_2H_2. Luftfreies W. verändert auch bei langem Stehen im Lichte nicht. BRUNN Vgl. oben.

3. *Gegen P, PCl_3, PCl_5, $AsCl_3$, BBr_3 und WCl_6.* — Erhitzt man P bis zum Verdampfen in AsH_3, so entstehen durchsichtige, beim Erkalten erstarrende Tropfen von Arsenphosphid (vgl. bei diesem), und schwer entzündlicher PH_3. SOUBEIRAN. — H_3PO_2 ist ohne Einwirkung. PARSONS. PCl_3 bildet Arsenphosphid und HCl. — PCl_5 bildet PCl_3 und As_2H_2 nach: $PCl_5 + AsH_3 = PCl_3 + AsH + 2HCl$. JANOWSKY. — AsH_3 zersetzt sich mit $AsCl_3$ in As und HCl, JANOWSKY, mit einer chlorwasserstoffsauren (oder schwefelsauren) Lsg. von As_2O_3 in As und Wasser. Bei Ggw. von überschüssiger HCl ist die As-Abscheidung vollständig, aus schwefelsaurer Lsg. fast vollständig, aus reiner wss. Lsg. von As_2O_3 erfolgt dieselbe nicht. TIVOLI (*C.-B.* 1887, 1097; *Chem. Ztg. Rep.* 1887, 217). BBr_3 gibt ein Additionsprodukt, vgl. bei As und Bor. — WCl_6 liefert mit AsH_3 bei 200 bis 300° eine Verb. WAs_2; in flüssigem NH_3 bildet sich W_2AsCl_9. DEFACQZ (*Compt. rend.* 132, (1901) 138).

4. *Gegen Schwefel und Schwefelverbindungen.* — S gibt beim Erhitzen in Schwefelwasserstoff, es sublimiert As und später Arsensulfid. GAY-

LUSSAC u. THÉNARD; SOUBEIRAN. — SO_3 erzeugt SO_2 und scheidet As ab, das sich zu As_2O_3 oxydiert. AIMÉ (*J. Pharm.* **21**, (1852) 84). — Auch konz. H_2SO_4 zersetzt bei gewöhnlicher Temp. unter Fällung brauner Flocken, die sich beim Erwärmen unter Entw. von SO_2 zu As_2O_3 lösen. SOUBEIRAN. Beim Durchgang durch auf 160 bis 180° erhitzte H_2SO_4 tritt teilweise Zersetzung unter B. eines Metallspiegels ein; beim Durchleiten durch sd. H_2SO_4 entstehen geringe Mengen von SO_2 und As_2S_3; bei Anwendung eines Ueberschusses von AsH_3 bildet sich auch ein Metallspiegel. FORBES (*Chem. N.* **64**, 235; *J. B.* **1891**, 2451). Mit gleichviel W. verd. H_2SO_4 wirkt schwierig ein, solche mit 3 T. W. überhaupt nicht. SOUBEIRAN. AsH_3-haltiger H kann durch H_2SO_4 getrocknet werden, ohne sein As zu verlieren. LYTTKENS (*Z. anal. Chem.* 22, (1883) 147); LENZ (*daselbst* 22, 148). H_2SO_4, D. 1.74 bis 1.84, färbt sich beim Einleiten von AsH_3 anfangs braun, scheidet dann braune Flocken ab und enthält H_2S, endlich scheidet sich gelbes Arsensulfid ab. Die braunen Flocken enthalten, außer 4.60 bis 9.13 % As, wechselnde Mengen S, um so mehr, je länger das Einleiten dauerte, auch 0.31 % H, sie sind also wohl ein Gemenge von As, festem As_2H_2 und Arsensulfid. HUMPERT (*J. prakt. Chim.* **94**, 392; *J. B.* **1865**, 226). — SO_2 bildet As und Sulfide desselben. PARSONS (*Chem. N.* **35**, 235; *J. B.* **1877**, 233). — Die Mischung von AsH_3 mit dem gleichen Vol. H_2S verändert sich über Hg weder bei wochenlangem Aufbewahren im Dunkeln, noch auch im Sonnenlichte, erst Zutritt von Luft zu dem Gemisch bewirkt im Dunkeln oder im Lichte rasche Abscheidung von gelbem Arsensulfid. O. BRUNN (*Ber.* **22**, (1889) 3203). Bei Quecksilbersiedehitze werden aus AsH_3 und H_2S, As_2S_3 und H gebildet. MYERS (*Ann.* **159**, (1870) 127). Die Umsetzung ist eine unvollständige, falls freier H zugegen ist. VON DER PFORDTEN (*Ber.* **17**, (1884) 2899). Die Umsetzung erfolgt langsam bei 230°, indem zunächst aus dem AsH_3 As abgeschieden und dieses durch H_2S weiter verändert wird. BRUNN. Verhalten gegen Kalischwefelleber s. S. 436. — Leitet man beide Gase in luftfreies W., so trübt sich die anfangs klare Flüssigkeit erst nach halbtägigem Stehen durch Abscheidung von Arsensulfid infolge der Aufnahme von O durch das Wasser. BRUNN.

5. *Gegen Halogene.* — J zersetzt AsH_3 langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen in HJ und Arsenjodid, W. bildet mit dem Gemisch eine farblose Flüssigkeit, welche dieselben Prodd. enthält. SOUBEIRAN. Beim Schütteln von AsH_3 mit J und W. vollzieht sich die Rk. $AsH_3 + 8J + 4H_2O = H_3AsO_4 + 8HJ$, wobei also AsH_3 absorbiert wird. RECKLEBEN u. LOCKEMANN (*Z. angew. Chem.* **19**, 275; *C.-B.* **1906**, Ia, 1049). Leitet man AsH_3-haltigen H über erwärmtes J, so wird dieses in gelbe, perlglänzende, dem Jodoform gleichende Flitter verwandelt, die sich beim Erhitzen teils in gelben Dämpfen verflüchtigen, teils unter Abgabe von J röten. HUSSON (*Compt. rend.* **67**, 56; *Z. anal. Chem.* **7**, 476; *J. B.* **1868**, 235). Schon bei gewöhnlicher Temp. wird AsH_3 durch J mit Heftigkeit zersetzt, einem Gemenge von AsH_3 und H_2S oder arsenhaltigem H läßt sich durch Ueberleiten über festes J alles As entziehen. O. JACOBSEN (*Ber.* **20**, (1887) 1099). O. BRUNN (*das.* **21**, (1888) 2546). Nach PARSONS entstehen aus AsH_3 und J (wohl bei überschüssigem J und W.) As_2O_3, H_3AsO_4 und HJ. Alkoholisches J wird durch AsH_3 unter Bildung von AsJ und AsJ_3 entfärbt. GÖPEL. — Bromwasser absorbiert AsH_3 unter B. von As_2O_3, H_3AsO_4 und HBr. SIMON. Bei viel überschüssigem Br werden ausschließlich H_3AsO_4 und HBr erhalten. OGIER (*Ann. Chim. Phys.* [5] **20**, (1880) 17). — Chlorgas entzieht dem Gase unter Feuererscheinung den H und scheidet braunes As ab, das bei überschüssigem Cl in $AsCl_3$ oder, falls W. zugegen ist, in As_2O_3 und H_3AsO_4 übergeht. STROMEYER. BERZELIUS. SOUBEIRAN. Jede Blase Cl, die zum AsH_3 tritt, erzeugt unter Entflammung HCl und einen braunen Nebel von As. BERZELIUS. Auch aus einem Gemenge von 1 Vol. AsH_3 und 50 Vol. Luft scheidet eine kleine Blase Cl Arsen ab, welches das Gefäß bedeckt. VOGEL. Ist das AsH_3

mit viel CO_2 gemengt, so wird es durch Cl ohne Feuererscheinung zerlegt, auch dann zeigt sich das abgeschiedene As frei von Wasserstoff. SOUBEIRAN. Aus einem Gemenge von AsH_3 und H_2S schlägt Cl Arsensulfid nieder. STROMEYER. — Chlorwasser bildet mit Arsenwasserstoff HCl und As_2O_3 oder H_3AsO_4.

6. *Gegen Halogensäuren und deren Salze.* — Gasförmiger HCl und AsH_3 bilden braune Wolken von As, die sich als metallisch glänzender Ueberzug absetzen. JANOWSKY. Bei längerem Durchleiten durch HCl bildet sich $AsCl_3$. NAPOLI (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] 18, 190; *J. B.* 1854, 355). — In gasförmigem Cl_2O verbrennt AsH_3 mit blauer Flamme zu As_2O_5 und HCl, und, wenn es nicht im Ueberschuß einwirkt, unter Entwicklung von Chlor. BALARD. — $HClO_3$ ist in neutraler und saurer Lsg. ohne Einw., in alkal. entstehen As und Chlormetall. PARSONS. Nach RECKLEBEN u. LOCKEMANN wirkt neutrale $KClO_3$-Lsg. nur langsam; nach dem Ansäuern und Zusetzen eines Tropfens $AgNO_3$ als Katalysator ist die Rk. nach einigen Stunden nach: $AsH_3 + HClO_3 = As(OH)_3 + HCl$ beendet. — HBr wirkt auf AsH_3 nicht ein. PARSONS. — Neutrales $KBrO_3$ ist gegen AsH_3 indifferent; nach Zusatz einer Spur $AgNO_3$ reagiert es jedoch nach: $3AsH_3 + 4HBrO_3 = 3H_3AsO_4 + 4HBr$. Die angesäuerte Lsg. reagiert schneller und ohne Katalysator. HJ wirkt nicht ein, HJO_3 bildet As_2O_3 und freies Jod. PARSONS. — Entgegen PARSONS' Annahme der B. von As_2O_3 vollzieht sich die Rk. nach: $5AsH_3 + 8HJO_3 = 5H_3AsO_4 + 8J + 4H_2O$. RECKLEBEN u. LOCKEMANN.

7. *Gegen Oxyde und Säuren des Stickstoffs.* — N_2O_4, HNO_3, STROMEYER, und HNO_2, PARSONS, zersetzen das Gas augenblicklich unter Oxydation des H und Abscheidung von As, welches sich dann auch oxydiert. Rauchende HNO_3 bewirkt Explosion und Entflammung. STROMEYER. Läßt man das Gas unter eine mit HNO_3 gefüllte Glocke treten, so verschwindet es völlig, die Wandungen mit einer braunen Schicht bedeckend. SOUBEIRAN. Nach SIMON (*Pogg.* 41, (1837) 563) ist konz. HNO_3 ohne Wirkung. — HCNS wirkt nicht ein. PARSONS.

8. *Gegen Metalle, Alkalihydroxyde und -sulfide.* — Erhitztes K oder Sn, GAY-LUSSAC u. THÉNARD, oder Zn, DUMAS, Natrium, JANOWSKY, entziehen dem Gase alles As, H vom anderthalbfachen Vol. zurücklassend. GAY-LUSSAC u. THÉNARD erhielten aus 1 Vol. AsH_3 1.37 bis 1.55 Vol. H; DUMAS 1.48. Da sich AsH_3 auch beim Erhitzen für sich zersetzt, und bei Anwendung von AsH_3 sich ein Teil des As für sich abscheidet, so scheint das Sn nicht wesentlich zur Zersetzung beizutragen. SOUBEIRAN. S. jedoch DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* 33, (1826) 356). — Ueber Einwirkung auf Ca und Bildung von Ca_3As_2, LEBEAU (s. d.). — Besonders die NH_3-Lsg. der Alkalimetalle gibt beim Behandeln mit AsH_3 Arsenide (s. d.). LEBEAU. Lösungen der Metalle in AsH_3, welche den Metallammoniumverbindungen, $M.NH_3$, entsprechen, sind nicht bekannt. — Erhitztes KOH oder NaOH zersetzen das Gas schnell unter Bildung von Alkaliarsenit, welches bei stärkerem Erhitzen in mit Kaliumarsenid gemengtes Kaliumarsenat übergeht; dabei wird nicht allein der H des AsH_3 frei, sondern zugleich auch der des KOH, welches den O zur Bildung des As_2O_3 liefert. SOUBEIRAN. Beim Durchleiten durch ein mit Stücken von KOH gefülltes Rohr wird As aus AsH_3-haltigem H aufgenommen. KÜHN u. SAEGER (*Ber.* 23, (1890) 1798). Wss. oder alkoholisches KOH oder NaOH sind ohne Wirkung. SCHENKEL u. RICKHER (*Jahrb. prakt. Pharm.* 19, (1849) 257); DRAGENDORFF (*J. russ. phys. Ges.* 5, 159; *J. B.* 1866, 215). — Leitet man mit AsH_3 verunreinigten H_2S über auf 350° bis 360° erhitzte Kalischwefelleber (II, 1, 45), so wird der AsH_3 völlig zurückgehalten, wahrscheinlich nach: $2AsH_3 + 3K_2S_2 = 2K_3AsS_3 + 3H_2S$. v. D. PFORDTEN (*Ber.* 17, (1884) 2897). Vgl. Bd. I, 1, 391.

9. *Gegen BaO und CaO.* — Erhitztes BaO wird im Gase unter Freiwerden von H zu einem braunschwarzen Gemenge von Baryumarsenit und Baryumarsenid. SOUBEIRAN. Erhitztes CaO zersetzt nicht anders als Hitze allein. SOUBEIRAN.

10. *Gegen Metallsäuren und deren Salze.* — Chromsäure wird in neutraler

und saurer Lsg. nicht (nur langsam, RECKLEBEN u. LOCKEMANN) verändert, in alkalischer Lsg. entstehen As und Cr_2O_3. PARSONS. — Wss. Lsg. von $KMnO_4$ wird durch AsH_3 reduziert nach: $4KMnO_4 + 2AsH_3 = 2Mn_2O_3 + 2K_2HAsO_4 + 2H_2O$. JONES (*Chem. N.* **37**, 36; *J. B.* **1878**, 276). TIVOLI (*Chem. Ztg.* **1890**, 14; *Gazz. chim. ital.* **19**, (1889) 630). Saure Permanganatlsg. oxydiert zu As_2O_3, neutrale zu H_3AsO_4. PARSONS; sowohl saure wie neutrale Permanganatlsg. oxydiert nur langsam und unvollkommen. RECKLEBEN u. LOCKEMANN.

11. *Gegen Schwermetallsalze.* — Die Lösungen der Salze mancher Metalle zersetzen das Gas in W. und metallisches As. So wirkt $CuSO_4$ unter Bildung von Arsenkupfer. SOUBEIRAN. Eine Lsg. von $CuSO_4$ absorbiert AsH_3 vollständig und läßt den beigemengten H rein zurück. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* **33**, (1826) 355). Die Absorption erfolgt sehr langsam, SIMON, sie erfolgt nicht oder nur unvollständig, wenn man mit AsH_3 gemengten H_2S durch eine stark salzsaure Lsg. von $CuSO_4$ oder $CuCl_2$ leitet. V. D. PFORDTEN (*Ber.* **17**, (1884) 2898). Mit $CuSO_4$-Lsg. getränktes Papier schwärzt sich mit AsH_3. HAGER (*N. Jahrb. Pharm.* **35**, 92). Trocknes Kupfersulfat erleidet dieselbe Zersetzung; trocknes $CuCl_2$ liefert Arsenkupfer und HCl. KANE (*Pogg.* **44**, (1838) 471). — Die Salze des Zn und Sn werden durch AsH_3 sehr langsam zersetzt, $SnCl_4$ gibt dabei einen gelbbraunen Nd. SOUBEIRAN.

12. *Gegen Hg-Verbindungen.* — Trocknes $HgCl_2$ oder HgCl bildet mit AsH_3 Wasserstoffarsen und veränderliche Mengen HCl. DUMAS. Mit Lsg. von $HgCl_2$ gibt das Gas einen braungelben Nd., nach: $3HgCl_2 + AsH_3 = As(HgCl)_3 + 3HCl$. H. ROSE (*Pogg.* **51**, (1840) 423). — Bei fortgesetztem Einleiten von AsH_3 in $HgCl_2$ geht das braune $As(HgCl)_3$ in einen schwarz gefärbten Nd. über, der nur As und Hg im Verhältnis 2:3 enthält. Ob derselbe ein Gemisch der Metalle oder eine Verbindung ist, ließ sich nicht feststellen. PARTHEIL u. AMORT (*Ber.* **31**, (1898) 594). Nach MAYENCON u. BERGERET (*Compt. rend.* **79**, 118; *J. B.* **1874**, 977) reagiert AsH_3 mit $HgCl_2$ unter Abscheidung von As nach: $6HgCl_2 + 2AsH_3 = 3Hg_2Cl_2 + 2As + 6HCl$. — AsH_3 färbt eine wss. Lsg. von $HgCl_2$ zunächst dunkel, verleiht derselben saure Rk. und ruft einen dunklen, sehr veränderlichen Nd. hervor. Arbeitet man jedoch in alkohol. oder äth. Lsg., so entsteht eine konstant zusammengesetzte Verb., $AsHg_2Cl_2,5H_2O$, die bei längerem Kochen mit Wasser Hg_2O, $AsCl_3$, AsH_3 und HCl liefert. FRANCESCHI (*L'Orosi* **13**, 289; *C.-B.* **1890**, II, 900; *J. B.* **1890**, 632). — Auf mit $HgCl_2$ getränktem Papier bringt AsH_3 einen zitronengelben, dann einen braungelben Fleck hervor, bei einer Flüssigkeit, die $^1/_{120000}$ an As_2O_3 enthält, noch nach fünf Minuten, bei $^1/_{70000}$ an As_2O_3 nach einer Minute. In alkoholischer Lsg. von $Hg(CN)_2$ bringt AsH_3 einen veränderlichen, rotbraunen Nd. hervor. W. R. H. (*Chem. N.* **34**, 167; *J. B.* **1876**, 197). Verd. AsH_3 erzeugt in einer Lsg. von 1 Mol. $HgJ_2,2KJ$ in 2 bis 5 l W. einen hellbraunen, kristallinischen Nd. von der Zusammensetzung $AsHg_3J_3$, der zwar langsamer entsteht als der auf analogem Wege erzeugte Nd. mit PH_3, aber gegen Alkalien bedeutend widerstandsfähiger ist. LEMOULT (*Compt. rend.* **139**, 478; *C.-B.* **1904**, II, 1021).

13. *Gegen $AgNO_3$.* — Aus wss. Lsg. von $AgNO_3$ fällt AsH_3 metallisches Ag, während As_2O_3 in Lsg. geht. SOUBEIRAN. LASSAIGNE (*J. Chim. méd.* **16**, 685). Siehe auch SENDERENS (*Compt. rend.* **104**, 175; *J. B.* **1887**, 375). — Die Zers. des AsH_3 durch $AgNO_3$ erfolgt leicht und vollständig. SIMON, A. W. HOFMANN (*Ann.* **115**, (1860) 287). Sie läßt sich zum Nachweis des AsH_3 benutzen. Vgl. HAGER (*Z. anal. Chem.* **11**, 82 u. 478; *J. B.* **1872**, 901). Aus mit viel H vermischtem AsH_3 nehmen wss. und ammoniakalische Silberlsgg. nicht alles As auf, dagegen ist die Absorption eine vollständige, falls man eine mit gleichviel HNO_3, D. 1.20, vermischte Lsg. von 1 T. $AgNO_3$ in 24 T. W., die dann noch mit der vier- bis fünffachen Menge W. verdünnt ist, anwendet. REICHARDT (*Arch. Pharm.* [3] **17**, (1880) 1). Das ausfallende Ag enthält eine Spur As, LASSAIGNE, das beim Stehen unter der angesäuerten Flüssigkeit wieder gelöst wird, neben As_2O_3 wird H_3AsO_4 gebildet. REICHARDT. Die Rk. vollzieht sich nicht immer im Sinne der von LASSAIGNE

aufgestellten Gleichung: $2AsH_3 + 12AgNO_3 + 3H_2O = As_2O_3 + 12Ag + 12HNO_3$, sondern es spielen sich noch Nebenreaktionen ab, so daß in saurer Lsg. zu wenig Ag, in alkal. nur zuweilen die richtige Menge gefunden wird. LOCKEMANN u. RECKLEBEN (*Z. angew. Chem.* **19**, 275; *C.-B.* **1906**, Ia, 1050). Hierüber auch MARCHLEWSKI (*Ber.* **24**, (1891) 2269; *J. B.* **1891**, 446). Vgl. dagegen VITALI (*Chem. Ztg.* **17**, Rep. 39; *J. B.* **1893**, 2092). In neutraler Ag-Lsg. erzeugt AsH_3 As_2O_3, in ammoniakalischer Lsg. As_2O_5. PREIS u. RAYMANN (*Listy Chemické* **11**, 34; *C.-B.* **1887**, 32; *J. B.* **1887**, 433). Leitet man AsH_3 durch Silberacetat, so bilden die aufsteigenden Blasen schwarze Flocken von Ag und gelbe Kreise von Silberarsenit, welches bei weiterem Durchleiten des AsH_3 ebenfalls zersetzt wird. LASSAIGNE (*J. Chim. méd.* **16**, 685). — Konz. Lsg. von $AgNO_3$ bildet mit AsH_3 eine gelbe Verb. von Arsensilber mit $AgNO_3$ und freie HNO_3: $AsH_3 + 6AgNO_3 = AsAg_3, 3AgNO_3 + 3HNO_3$; W. schwärzt diese Verb. und zersetzt sie nach: $2(AsAg_3, 3AgNO_3) + 3H_2O = 12Ag + As_2O_3 + 6HNO_3$. POLECK u. THÜMMEL (*Arch. Pharm.* [3] **22**, 1; *Ber.* **16**, 2435; *J. B.* **1883**, 422). Geschmolzenes und wieder erkaltetes $AgNO_3$ färbt sich in AsH_3 gelb, dann rasch schwarz. Die konz. auf 1 T. $AgNO_3$ am besten 0.7 bis 1 T. und jedenfalls nicht über 2 T. W. enthaltende Silberlsg. färbt sich beim Einleiten von AsH_3-haltigem H intensiv zitronengelb, ohne einen Nd. zu bilden und wird sauer. Die gelbe Lsg. hält sich, selbst bei Zusatz von HNO_3, ein bis zwei Tage, wird dann unter Abscheidung von Ag, Bildung von As_2O_3 und As_2O_5 getrübt und entfärbt. Verdünnen, Erwärmen oder überschüssiger AsH_3 bewirken das Eintreten dieser Erscheinungen sogleich. Die konz., unter 0° abgekühlte Silberlsg. erstarrt durch einen raschen Strom von AsH_3 zu einer eigelben Kristallmasse, die beim Auftauen unter Abscheidung von Ag sich rasch schwärzt. Ist die Silberlsg. mit $^1/_4$ Vol. absol. A. vermischt, so erscheinen beim Einleiten von AsH_3 gelbe Kristalle, die sich beim Abpressen und Trocknen zersetzen. POLECK u. THÜMMEL. S. auch R. OTTO (*Arch. Pharm.* [3] **21**, (1883) 583; *Ausmittl. der Gifte*, 6. Aufl., Braunschweig **1884**, 147).

Auf der B. dieser gelben Verb. beruht H. GUTZEIT's (*Pharm. Ztg.* **1879**, 263) Nachweis des AsH_3. Man stellt durch Ueberstreifen eines Stückes weißen Filtrierpapiers über die Oeffnung eines Reagierzylinders eine Verschlußkappe her, nimmt sie ab und läßt auf ihre Mitte einen Tropfen einer 50 %igen Lsg. von $AgNO_3$ in W. fallen, so daß auf dem Papier ein Fleck von 0.5 bis 0.75 cm im Durchmesser entsteht, der nicht bis an den Rand des Zylinders reicht. Hierauf wird die Kappe wieder auf den Zylinder gesetzt, in dem inzwischen die auf As zu prüfende Flüssigkeit mit Zn und HCl zusammengebracht worden ist. Im zerstreuten Tageslichte färbt sich der Fleck zuerst zitronengelb, dann vom Rande aus braun bis schwarz, welche Färbung durch Benetzen mit W. in Schwarz übergeht. So läßt sich 0.015 mg As durch die nach fünf Minuten eintretende Färbung, 0.005 mg As nach 15 bis 20 Minuten erkennen. SbH_3 würde den mit Silberlsg. befeuchteten Fleck am Rande braunrot bis schwarz, in der Mitte schwach grau oder nicht färben. PH_3 oder H_2S entwickelnde Verbindungen, welche ebenfalls färben würden, lassen sich, erstere durch Oxydation mit Cl oder Br, letztere durch Jodtinktur beseitigen, auch Nitrate müssen vorher entfernt werden. POLECK u. THÜMMEL — Aus alkal. Flüssigkeiten entwickelter H färbt, auch wenn er durch stark salpeters. Silberlsg. völlig von AsH_3 befreit ist, mit neutraler Silberlsg. befeuchtetes Papier rasch braun, dagegen nicht mit saurer Silberlsg. befeuchtetes. REICHARDT (*Arch. Pharm.* [3] **21**, (1883) 590). — Literatur über die GUTZEIT'sche Probe u. a.: DOWZARD (*J. Chem. Soc.* **79**, 715; *C.-B.* **1901**, I, 1177). BIRD (*Analyst* **26**, 181; *C.-B.* **1901**, II, 559). STRAUSS (*Chem. Ztg.* **29**, 51; *C.-B.* **1905**, I, 561). GOTTHELF (*J. Soc. Chem. Ind.* **22**, 191; *J. B.* **1903**, 416; *C.-B.* **1903**, I, 1044).

14. *Gegen Au, Pt und Rh.* — Aus den Salzen des Au, Pt und Rh fällt AsH_3 diese Metalle, während As_2O_3 gelöst bleibt. SOUBEIRAN. H_2PtCl_6 entzieht dem Gase das As vollständig und gibt einen schwarzen Nd., der aus Pt und As besteht. SIMON. Leitet man AsH_3 in nicht zu konz. Platinlsg. bis zur Entfärbung, so besteht der grauschwarze Nd. aus HAsPtO, bei konz. Lsg. wird Platin gefällt. TIVOLI (*Gazz. chim. ital.* **14**, 487; *J. B.* **1884**, 459). Erhitztes Pt entzieht dem AsH_3 das As vollständig. DRAPER (*Dingl.* **204**, 385; *J. B.* **1872**, 900).

15. *Verschiedenes.* — Die Salze der Alkalien, Erdalkalien und die Ferrisalze werden durch AsH_3 nicht gefällt, SOUBEIRAN, Oxalsäure, $H_4Fe(CN)_6$ und $H_3Fe(CN)_6$, PARSONS, Brechweinstein und Bleizucker, SIMON, werden nicht verändert.

Mit AsH_3 gemischter H_2S läßt sich vom As nicht oder doch nicht vollständig befreien ›rch Einleiten in Lsg. von Ag_2S in KCN, MoS_3 oder SnS_2 in K_2S, nicht durch mit Essig- ıre oder Zitronensäure versetzte Nickelsalze und nicht durch stark chlorwasserstoffsaures ▯l_3 oder $Bi(NO_3)_3$. V. D. PFORDTEN (*Ber.* **17**, (1884) 2898). Auch nicht durch Durchleiten

durch erwärmte verd. HCl (oder H_2SO_4). R. Otto (*Ber.* **16**, (1883) 2947). Gegen Lenz (*Z. anal. Chem.* 22, (1883) 393), vgl. auch Lenz (*Ber.* **17**, (1884) 209 u. 674), Otto (*Ber.* **17**, (1884) 377). — Ueber Entfernung des As aus H_2S vgl. Bd. I, 1. S. 391 und S. 436.

Arsen und Sauerstoff.

A. As_2O. *Arsensuboxyd.* — 1. Nach Berzelius nehmen 100 T. (krist.) As an feuchter Luft, indem sie sich mit einer schwarzen Rinde bedecken, höchstens 8 T., nach v. Bonsdorff 11 T. Sauerstoff auf und bilden As_2O (ber. 100 : 10.67); nach Geuther (III, 2, 423) wird bei dieser Oxydation des As ausschließlich As_2O_3 erzeugt, die schwarze Farbe des nicht oxydierten Restes ist eine Folge der durch partielle Oxydation zerstörten kristallinischen Struktur. — 2. Auch bei der Bereitung des As wird nach Berzelius das Suboxyd als erstes, bräunlich durchscheinendes Sublimat erhalten. Es ist dann braunschwarz, zerfällt beim Erhitzen, indem zuerst As_2O_3, dann metallisches As sublimiert. Säuren zerlegen in gleicher Weise in sich auflösendes As_2O_3 und zurückbleibendes As. Berzelius (*Lehrb.* 3. Aufl. **3**, 54). — 3. Setzt sich beim Sublimieren von käuflichem As neben dem Arsenspiegel als brauner, durchsichtiger Beschlag ab, der u. Mk. vollkommen amorph und an den dünneren Stellen mit gelbbrauner Farbe durchscheinend ist. Dieser Beschlag ist keinesfalls ein Gemisch von As_2O_3 mit As, sondern jedenfalls ein einheitliches Individuum. Retgers (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 403). — Nach Mitchell (*Am. J. sci.* (*Sill.*) **19**, (1831) 122) flüchtiger als As, minder flüchtig als As_2O_3, und als Dampf knoblauchartig riechend (vgl. S. 423), doch scheint Mitchell amorphes As für As_2O gehalten zu haben.

B. As_2O_3, (richtiger As_4O_6). *Arsentrioxyd; arsenige Säure.* — Auch *weisser Arsenik, Arsenikblumen, Giftmehl.* — Vorkommen und Bildung vgl. III, 2, 411 u. 423. — I. *Gewinnung.* — Wird aus Arsenerzen durch Rösten in Muffelöfen oder Flammöfen dargestellt und in Giftfängen oder Gifttürmen verdichtet. Man verwandelt das so gewonnene Arsenikmehl in das weiße Arsenikglas des Handels durch Sublimation aus gußeisernen Kesseln, auf deren Oeffnung zunächst mehrere zylindrische, dann mehrere trichterförmig verjüngte, eiserne Ringe gekittet sind. Das bei der Sublimation sich anfangs als kristallinischer Staub meist an den Zylindern verdichtende As_2O_3 schmilzt bei weiterer Einwirkung der Wärme zu einer glasigen M. und wird nach dem Erkalten des Ofens und Abnehmen der Zylinder aus diesen losgelöst. (Vgl. *Muspratt's Handbuch* von Stohmann u. Kerl, 4. Aufl. **1**, 1162). — Manches Arsenikglas, z. B. das vom Andreasberg, enthält Sb_2O_3, das bei der Sublimation nur zum kleinen Teil zurückbleibt, und durch kalte HCl dem Arsenikglase allmählich entzogen wird. Wiggers (*Ann.* **41**, (1842) 347). Streng (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **14**, 128; *J. B.* **1860**, 171). Kessler (*Pogg.* **95**, (1855) 207) löst, wohl nach Berzelius' Vorgange, käufliches As_2O_3 zur Reinigung in warmem Ammoniakwasser, verdampft das Filtrat und sublimiert den Rückstand. Doch schützt nach Wöhler's (*Ann.* **101**, (1857) 364) Beobachtung das Auflösen in NH_3 nicht gegen Sb-Gehalt.

Die Nebenprodd. der fabrikatorischen Darstellung, welche hauptsächlich aus Eisenarsenid bestehen, können in der Weise aufgearbeitet werden, daß man sie geschmolzen in einem feststehenden Gefäß, welches mit einem Wassermantel versehen ist, so lange mit eingeblasener Luft behandelt, als noch As_2O_3 entweicht. Sims u. Terrill (*Engl. Pat.* 9076 v. 30. April 1896; *J. Soc. Chem. Ind.* **16**, 142). — Ueber Aufarbeitung von As-Rückständen von der Anilinfabrikation vgl. S. 418.

II. *Polymorphie.* 1. *Verschiedene Modifikationen.* — As_2O_3 tritt in zwei Kristallformen und in amorphem Zustande auf. Die ersteren sind mit Sb_2O_3 isodimorph. Wöhler (*Pogg.* **26**, (1832) 177). P. Groth (*Pogg.* **137**, 414; *J. B.* **1869**, 284).

a) *Oktaedrisches Arsentrioxyd.* — Mineralisch als *Arsenit.* Gewöhnlich kristallinische Krusten von oktaedrischer Spaltbarkeit, auch haarförmige, flockige oder mehlige Anflüge. D. 3.69 bis 3.72; Härte = 1.5. — 1. Bildet sich bei der Sublimation, falls der Dampf rasch und stark abgekühlt wird, ohne daß die Säure Gelegenheit hat, in den halb geschmolzenen Zustand überzugehen. Auch das Giftmehl ist oktaedrisches As_2O_3. — 2. Kristallisiert aus der wss. Lsg. — 3. Bildet

sich bei der Umwandlung des Arsenikglases in eine porzellan- oder schmelzartige M., wie solche bei längerem Aufbewahren eintritt. Hierbei beobachtete HAUSMANN (*Ann.* **74**, 188; *J. B.* **1850**, 317) einmal das Auftreten von freiliegenden, bis zu 1 mm großen Oktaedern. Vgl. auch b) und c). — Durchsichtige, lebhaft glänzende, regelmäßige Oktaeder und Tetraeder mit oktaedrischer Spaltbarkeit. D. des undurchsichtig gewordenen Arsenikglases, 3.529 TAYLOR (*Phil. Mag. J.* **9**, (1836) 482), 3.695 GUIBOURT, des emailartigen As_2O_3 bei 12.5° und Wägung unter Petroleum 3.6461, des oktaedrischen bei Wägung unter W. 3.6283; doch ist diese letzte Bestimmung, wie anscheinend alle früheren durch die Löslichkeit des As_2O_3 in W. beeinflußt. CL. WINKLER (*J. prakt. Chem.* [2] **31**, (1885) 247). D. des durch Digestion des As mit HNO_3 und Auswaschen erhaltenen As_2O_3 3.7202. KARSTEN. — Ausdehnungskoeffizient 0.00012378. FIZEAU (*Compt. rend.* **62**, (1866) 1133). — Spez. Wärme 0.1279, REGNAULT. Thermochemisches vgl. S. 443.

b) ***Monoklines*** As_2O_3. — Zuerst von WÖHLER (*Pogg.* **26**, (1832) 177) als Sublimat in einem Kobaltröstofen, dann wiederholt unter ähnlichen Umständen beobachtet. Vgl. F. ULRICH (*Z. ges. Naturw.* **11**, 261; *J. B.* **1858**, 173), SCHEURER-KESTNER (*Bull. soc. chim.* [2] **10**, 344; *J. B.* **1868**, 240), P. GROTH (*Pogg.* **137**, 414; *J. B.* **1869**, 284). Große, unvollkommen ausgebildete Platten dieses rhombischen As_2O_3, DANA's *Claudetit*, fanden sich in verlassenen und vorübergehend unter W. stehenden Pyritgruben von San Domingo in Portugal, durch die nach dem Trockenlegen eingetretene und freiwillig bis zur Entzündung gesteigerte Oxydation des dort angehäuften arsenhaltigen Pyrites gebildet. CLAUDET (*J. Chem. Soc.* [2] **6**, 179; *J. B.* **1868**, 230). — 1. Erhitzt man glasiges oder oktaedrisches As_2O_3 in einem langen zugeschmolzenen und aufrecht gestellten Glasrohr, welches mit Hilfe von Sand in ein Thonrohr eingestellt ist, acht bis zehn Stunden so stark, daß der untere Teil 400°, der obere höchstens gegen Ende des Erhitzens 200° erreicht, und läßt langsam erkalten, so findet man am Boden des Rohrs glasiges, im oberen Teile oktaedrisches As_2O_3, während im mittleren, auf mehr als 200° erhitzten Teile rhombische Kristalle abgesetzt sind. Somit bedingt diese während der Kristallisation herrschende höhere Temp. die Bildung der Modifikation b). DEBRAY (*Bull. soc. chim.* [2] **2**, 9; *J. B.* **1864**, 236). — 2. Erhitzt man eine große Menge As_2O_3 im zugeschmolzenen Rohr mit wenig W. auf 250°, so zeigen sich nach dem Erkalten neben großen Oktaedern auch sehr kleine rhombische Kristalle. DEBRAY. — 3. Kristallisiert aus der kochend gesättigten Lsg. von As_2O_3 in wss. KOH. PASTEUR (*J. Pharm.* [3] **14**, 399; *J. B.* **1847** u. **1848**, 402). NORDENSKJÖLD (*Pogg.* **114**, 612; *J. B.* **1861**, 263). — 4. Ebenso, dünne Nadeln bildend, aus einer konz., in der Hitze mit As_2O_3 gesättigten, wss. Lsg. von As_2O_5, SCHEURER-KESTNER; aus einer Lsg. von Silberarsenit in HNO_3. KÜHN (*Arch. Pharm.* [2] **69**, 267; *J. B.* **1852**, 378). Sättigt man kochendes Ammoniakwasser mit As_2O_3 und erhält unter Ersatz des NH_3 längere Zeit im Sieden, so werden rhombische Kristalle, bei langsamem Abkühlen der heiß gesättigten Lsg. große Oktaeder erhalten. HIRZEL (*Z. Pharm.* **1851**, 81: *J B.* **1852**, 378). WÖHLER (*Ann* **101**, 365; *J. B* **1857**, 208) erhielt aus der Lsg. von As_2O_3 in NH_3 nach dem Auskristallisieren des Ammoniumarsenits ungewöhnlich aussehende Kristallgruppen von NH_3-freiem As_2O_3, aus tesseralen Oktaedersegmenten gebildet — Monoklin (Claudetit) a : b : c = 0.4040 : 1 : 0.3445; β = 93°57'. Häufigst beobachtete Formen: b{010}, m{110} o{111}, ω{11̄1}, q{011}, k{021}, s{041}. Nach der c-Achse gestreckte Täfelchen nach b). Oft auch gipsähnliche Zwillinge nach {100}. Vollkommen spaltbar nach b). A. SCHMIDT (*Z. Kryst.* **14**, (1888) 575,. GROTH (*Chem. Kryst.* I, 106). — Weicher und biegsamer als Gips. Spez. Gew. 4.15. GROTH. D. des (wohl schon teilweise in die oktaedrische Modifikation übergegangenen, GROTH) Claudetits = 3.85, Härte = 2.5. CLAUDET. Nach DEBRAY bei gewöhnlicher Temp. beständig, doch zeigen ULRICH's Beobachtungen und CLAUDET's Bestimmung der D., daß eine allmähliche Umwandlung in a) eintritt. Wird durch Sublimation in oktaedrische Säure verwandelt, auch aus den wss. oder salzs. Lösungen von b) kristallisiert nur a). WÖHLER. CLAUDET. Vgl. auch unter 2.

c) *Amorphes Arsentrioxyd.* — Das frisch bereitete, durchsichtige Arsenikglas. — Die Ueberführung von Arsenikmehl in glasiges As_2O_3 gelingt gut, wenn man das Mehl in einer Steinkohlenbrikettpresse komprimiert am besten unter gleichzeitigem Erwärmen; jedoch soll die Temp. nicht so hoch sein, daß das As_2O_3 dabei verdampft. Man erhält so ein Glas, welches frei von pulvrigem As_2O_3 ist, auch hat das Verfahren den Vorzug, daß die Entwicklung der schädlichen Arsendämpfe unterbleibt. Souheur (*D. R.-P.* 159541 (1903); *C.-B.* **1905**, I, 1197). — D. bei 4° im luftleeren Raume 3.698, Le Royer u. Dumas, 3.7026 Karsten, 3.7385 Guibourt, 3.798 Taylor, 3.7165 bei Wägung unter W. (vgl. oben), 3.6815 bei 12.5° unter Petroleum. Winkler. — Wasserhelles Glas von muschligem Bruch und Kalkspathärte. Hausmann (*Ann.* **74**, 188; *J. B.* **1850**, 317). Liefert, wenn es unter dem Hammer splittert, scharfkantige Stücke von ausgeprägt muschligem Bruch. Winkler. Dünnschliffe zeigen bei mikroskopischer Betrachtung keine Spuren von Kristallisation, aber Spannungserscheinungen, die beim Erhitzen unter vorübergehender Trübung des Glases verschwinden. Stelzner u. Mann (bei Winkler). Vgl. unten.

2. *Uebergang der einen Modifikation in die andere.* — Die durchsichtige glasige Säure wird bei längerem Aufbewahren trübe, dann milchweiß undurchsichtig, endlich so weich und mürbe, daß sie leicht zerrieben werden kann, nach Fuchs (*Schw.* **67**, (1833) 429), indem sie aus dem amorphen Zustande in den kristallinischen (oktaedrischen) übergeht. Mit dieser Umwandlung haben spez. Gew. und Löslichkeit eine Veränderung erfahren. — Ein zwei Kubikzoll großes, vollkommen durchsichtiges Stück As_2O_3 war, an einem trocknen Orte aufbewahrt, nach 15 Jahren porzellanartig geworden und zeigte an der Oberfläche eine an einigen Stellen bis auf vier Linien Tiefe fortgeschrittene, dünnstänglige Absonderung. Die eine freiliegende Oberfläche der stängligen M. war mit deutlichen, bis zu einer halben Linie großen Oktaedern besetzt. Hausmann (*Ann.* **74**, (1850) 188).

Von der durch den Uebergang des amorphen As_2O_3 in kristallinisches bedingten Trübung ist das rasch [bei 100°, Regnault (*Ann. Chim. Phys.* [3] **1**, (1841) 144)] eintretende Trübewerden des Arsenglases beim Erhitzen zu unterscheiden, das nicht mit Kristallbildung verbunden ist und bei weiterem Erhitzen bis zum Erweichen wieder verschwindet. Winkler.

Das Trübewerden erfolgt nur bei Ggw. von W., und zwar unter geringer, durch Wasseraufnahme bedingter Gewichtsvermehrung, doch genügen schon sehr kleine Mengen Wasserdampf, eine wenigstens oberflächliche Umwandlung herbeizuführen. Indem dieser Wasserdampf sich auf dem Arsenglase als Tau verdichtet, erzeugt er eine Lsg. von amorphem As_2O_3, welche durch Auskristallisieren gehaltsärmer und damit zu einem Lösungsmittel für neue Mengen des Arsenglases wird. Winkler (*J. prakt. Chem.* [2] **31**, (1885) 247).

Arsenglas bleibt bei völligem Luftabschluß jahrelang durchsichtig. H. Rose (*Pogg.* **52**, (1841) 454). Winkler. Ebenso in zugeschmolzenen Röhren, die mit Luft, H oder CO_2 gefüllt sind, falls diese Gase durch P_2O_5 völlig getrocknet waren; auch schreitet die Umwandlung teilweise trübe gewordenen Arsenglases nicht weiter fort, wenn dasselbe in Röhren mit trockner Luft gebracht wird. Bewahrt man Arsenglas in Trockengläsern mit aufgeschliffenem und gefettetem Deckel auf, so tritt, je nachdem die Luft mit P_2O_5, H_2SO_4 oder $CaCl_2$ getrocknet war, eine im ersteren Falle kaum erkennbare, in den andern Fällen eine etwas deutlichere, immer aber nur schwache und oberflächliche Trübung und eine Gewichtsvermehrung ein, die in 15 Monaten bis zu 0.0234% beträgt. In freier Luft wird die Trübung in einer Woche bemerkbar und nimmt stetig zu, in gesättigt feuchter Luft zeigt sie sich nach drei bis vier Tagen, nach 15 Monaten ist die Umwandlung eine vollständige. Die dabei (in 15 Monaten) eintretende Gewichtszunahme beträgt 0.2 und 0.33%. Uebrigens ist nicht der Wassergehalt der Luft an und für sich, sondern die Möglichkeit einer Betauung für die Geschwindigkeit der Umwandlung maßgebend. Cl. Winkler. Schon Krüger (*Kastn. Arch.* **2**, (1824) 473) hielt feuchte Luft für Bedingung des Undurchsichtigwerdens und bestimmte die Gewichtszunahme zu $^1/_{160}$.

Die Umwandlung des Arsenglases in kristallisiertes As_2O_3 erfolgt auch unter W. [unter HCl, Wiggers (*Ann.* **41**, (1842) 347)], unter kalt gesättigter wss. Lsg. von As_2O_3 oder unter Alkohol. Winkler. Gegen Christison (*Pogg.* **36**, (1835) 494), nach dem Aufbewahren unter W., gegen H. Rose (*Pogg.* **52**, (1841) 454), nach dem A. die Umwandlung verhindert. Im zugeschmolzenen Glasrohr unter W. oder

wss. Lsg. von As_2O_3 bei Zimmerwärme liegendes Arsenglas ist nach einigen Stunden trübe, am nächsten Tage mattweiß, doch auch nach 2 1/4 Jahren nicht emailartig geworden. Beim Oeffnen des Rohrs zeigen sich die Stücke bis ins Innere in Oktaeder verwandelt. Aehnlich unter A. oder Ae., nur daß hier ein Kern amorpher Säure blieb. WINKLER.

Nach BUSSY wird undurchsichtiges As_2O_3 beim Kochen mit W. wieder glasig und erlangt damit die Löslichkeit des Arsenglases, nach WINKLER befördert kochendes W. das Kristallinischwerden der amorphen Säure. Taucht man ein Stück Arsenglas in kochendes W., so treten nach einiger Zeit große Oktaederflächen hervor, die aus der amorphen M. herauszuwachsen scheinen. WINKLER.

3. *Kristalloluminescenz.* — Löst man 1 bis 1 1/2 T. durchsichtige Säure in einem Gemisch von 6 T. rauchender HCl und 2 T. W. durch viertelstündiges Kochen und läßt möglichst langsam erkalten, so schießt das As_2O_3 in durchsichtigen Oktaedern an. Hierbei ist die Bildung eines jeden Kristalls von einem Funken begleitet; beim Schütteln, welches das Anschießen vieler neuer Kristalle bewirkt, zeigen sich viele Funken. Hat man in obigem Gemische 4 bis 6 T. Arsenikglas gelöst, so erleuchtet die kristallisierende Lsg. ein dunkles Zimmer. Solange sich noch Kristalle absetzen, zeigt sich Leuchten beim Schütteln, daher noch am zweiten und sehr schwach am dritten Abend. Kocht man hierauf, wodurch der Rest der glasigen Säure gelöst wird, so zeigt sich beim Kristallisieren neues Leuchten, nur schwächer. Bei raschem Abkühlen scheidet sich unter geringer Lichtentwicklung oder ohne solche pulvriges As_2O_3 ab. Auch die Lsg. des Arsenikglases in einem heißen Gemisch von HCl und so wenig HNO_3, daß nur ein Teil des As_2O_3 zu H_3AsO_4 oxydiert wird, zeigt starkes Leuchten. Kochende verd. H_2SO_4 löst weniger As_2O_3 und zeigt nur bisweilen schwaches Leuchten. HNO_3 und Essigsäure, die noch weniger lösen, zeigen kein Leuchten. Porzellanartig gewordene Säure, sofern sie noch etwas durchsichtige enthält, sowie Giftmehl, zeigen nach dem Auflösen in HCl sehr schwaches Leuchten beim Schütteln. H. ROSE (*Pogg.* **35**, (1835) 481). — Nach ROSE hat die einmal umkristallisierte Substanz die Fähigkeit zu erneuter Luminescenz verloren, er führt die Erscheinung auf die Umwandlung der glasigen in die porzellanartige Modifikation zurück. BANDROWSKI (*Z. physik. Chem.* **17**, 234; *J. B.* **1895**, 280) fand jedoch, daß As_2O_3 sein Luminescenzvermögen nicht verliert, wenn es aus saurer Lsg. umkristallisiert wird. Da das As in (HCl-)saurer Lsg. als $AsCl_3$ vorhanden ist, sich aber bei genügender Verdünnung als As_2O_3 ausscheidet, so schreibt er die Lichterscheinung der Umwandlung des $AsCl_3$ in As_2O_3 zu. — GUINCHANT (*Compt. rend.* **140**, 1101; *C.-B.* **1905**, I, 1526), welcher anfangs die gleiche Erklärung für die Luminescenz gegeben hatte, faßt dieselbe später auf (*Compt. rend.* **140**, 1170; *C.-B.* **1905**, I, 1583) in Uebereinstimmung mit GERNEZ (*Compt. rend.* **140**, 1134; *C.-B.* **1905**, I, 1583) als Erscheinung der Tribo-luminescenz. Diese tritt immer dann ein, wenn man die Kristalle zerdrückt oder wenn sie sich in die kubische Modifikation umwandeln, GUINCHANT, oder wenn sich bei der Kristallisation zwei schon gebildete Kristalle berühren und dadurch brechen, oder wenn man die Kristalle mit Stahl, Silber oder Platin berührt. GERNEZ. Die Lsgg. aller Modifikationen des As_2O_3 sind fähig, luminescierende Kristalle zu liefern, und braucht man vorher nicht bis zum Sieden, sondern nur auf ca. 40° erhitzt zu haben. GERNEZ. — Das ausgesandte Licht gibt ein vollständiges Spektrum mit der größten Helligkeit in grün und gelb, und einer photochemischen Wirksamkeit, welche etwa der einer nicht leuchtenden Bunsenflamme in 1 cm Abstand gleich ist; eine Wirkung auf das Elektroskop ist nicht vorhanden. GUINCHANT. Ueber Chemiluminescenz des As_2O_3 auch TRAUTZ (*Z. physik. Chem.* **53**, (1905) 1).

III. *Physikalische Eigenschaften.* — Glasiges As_2O_3 schmilzt, bevor es sich bedeutend zu verflüchtigen beginnt, kristallinisches verdampft, ohne vorher zu schmelzen. WÖHLER (*Ann.* **41**, (1842) 155). Das beim Erhitzen des kristallisierten Arsentrioxyds im Reagensglase auftretende pulvrige Sublimat schmilzt, falls es sich an erhitzten Stellen des Rohrs verdichtet. H. LUDWIG (*Arch. Pharm.* [2] **97**, 23; *J. B.* **1859**, 183). Vgl. S. 439 (Darst. von As_2O_3). — Verdampft nicht bei gewöhnlicher Temp., FARADAY (*Pogg.* **19**, (1830) 551); verdampft erst bei 218°, MITCHELL, schon bei 100° bis 125°, SELMI (*Monit. scient.* [3] **8**, 1012; *J. B.* **1878**, 1049). Dampfdichte 13.85 bei 563°, MITSCHERLICH (*Ann.* **12**, (1834) 165); diese der Formel As_4O_6 entsprechende Dichte (ber. 13.68) bleibt bei mäßiger Glühhitze und bei 1560° unverändert. Gefunden 13.80 u. 13.78. V. u. C. MEYER (*Ber.* **12**, 1116; *J. B.* **1879**, 49). Auch nach SCOTT (*Proc. Roy. Soc. Edinb.* **14**, (1887) 410) soll das Molekül As_4O_6 noch weit oberhalb der Schmelztemp. des Gußeisens, also oberhalb 1050°, nicht gespalten sein. Dagegen fand BILTZ (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 417), daß bereits bei 800°

Spaltung in As_2O_3 einzutreten beginnt. Die von ihm ermittelten Dampfdichten sind folgende:

Temp.:	518°	769°	851°	1059°	1256°	1450°	1584°	1732°
Dampfdichte:	14.14; 13.71	13.62	13.15	12.72; 12.83	12.36	9.41	8.80; 8.83	7.32

Der farblose Dampf zeigt keinen Knoblauchgeruch. SCHEELE. FISCHER. Auch auf erhitztem Cu- oder Fe-Blech läßt sich As_2O_3 ohne Knoblauchgeruch verdampfen, LUDWIG; nur beim Aufstreuen der Säure auf rotglühendes Eisenblech mit rein metallischer Oberfläche ist ein schwacher Knoblauchgeruch bemerkbar (zweifellos wegen Reduktion. Vgl. S. 423. EPHR.) H. ROSE (*Pogg.* **107**, 186; *J. B.* **1859**, 183). S. auch SCHÖNBEIN (*Pogg.* **75**, 377; *J. B.* **1847** u. **1848**, 421). — Leitet den elektrischen Strom schlecht. BLEEKRODE (*J. B.* **1878**, 148). Rötet Lackmus schwach. Schmeckt herbe, schwach metallisch, mit süßlichem Nachgeschmack. As_2O_3 und lösliche Arsenite sind sehr heftig wirkende Gifte. Siehe die Erklärung dieser Wirkung von BINZ u. SCHULZ (*Ber.* **12**, 2199; *J. B.* **1879**, 227).

Thermochemisches: Bildungswärme: As_2 (krist.) $+ O_3 = As_2O_3$ (oktaedr.) + 156.4 Kal. THOMSEN (*Thermochem. Unters.* **2**, 236); + 148.9, BERTHELOT (*Thermochimie* **1897**). Beim Uebergang von Modifik. c) in Modifik. a) werden 2.70 Kal. frei, FAVRE (*J. Pharm. Chim* [3] **24**, (1853) 241, 311, 412), nach BERTHELOT nur 2.40 Kal. Beim Uebergang von b) in c) werden 1.30 Kal. frei, TROOST u. HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* **69**, (1869) 48), nach BERTHELOT 1.20 Kal.

IV. *Konstitution.* — Ueber Molekulargewicht in Lsg. vgl. *wss. Lsg.* — Ueber Dampfdichte vgl. oben. — Das Molekulargewicht der oktaedrischen Form in Nitrobenzol fand BILTZ (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 422; *Ber. Berl. Akad.* **5**, (1896) 67) zu As_4O_6, nämlich 396; dasjenige der glasigen Modifikation ließ sich mangels eines geeigneten Lösungsmittels nicht feststellen. — Ebenso wie As_4 das erste Produkt der Kondensation des As-Dampfes ist, ist auch die glasige Form die sich aus As_2O_3-Dampf zuerst abscheidende. Da glasiges As_2O_3 ferner bei der Reduktion gelbes As zu liefern vermag, (siehe dieses), für welches die Molekularformel As_4 nachgewiesen ist, so sind auch im Molekül der glasigen Säure wahrscheinlich 4 As-Atome enthalten. Daher schlägt ERDMANN (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 453) die Konstitutionsformel I vor, welche die Eigenschaften des Körpers besser erklärt als die ältere Formulierung (II und III) von V. MEYER (*Ber.* **12**, (1879) 12).

```
          O
         / \
    O=As — As=O          As—O—As                As—O—As=O
I      |     |           | \O/ |                /\
    O=As — As=O      II  O      |          III  O  O
         \ /             | /O\  O                \/
          O              As—O—As                As—O—As=O
```

V. *Chemisches Verhalten.* α) *Gegen O_2, O_3 und H_2O_2.* — Sauerstoff oxydiert As_2O_3 weder in der Kälte noch bei 100°. BERTHELOT (*Compt. rend.* **84**, (1877) 408). As_2O_3 leuchtet bei gelindem Erhitzen in Sauerstoff. THORPE (*Pharm. J. Trans.* [3] **20**, 845; *Chem. N.* **61**, 140; *J. B.* **1890**, 485). — H_2O_2 (I, 1, 138) und Ozon oxydieren As_2O_3 zu H_3AsO_4. SCHÖNBEIN (*Pogg.* **75**, (1848) 361).

β) *Gegen H, CO, C und Si.* — H, C und CO reduzieren bei einer höchstens bis zum Rotglühen gehenden Temp. vollständig, die letzteren beiden unter B. von CO_2. Bringt man in die Spitze eines feinen Glasrohrs ein Körnchen As_2O_3, schiebt einen ausgeglühten Kohlensplitter darüber und erhitzt zuerst die Kohle, dann das As_2O_3 zum Glühen, so sublimiert, indem die Dämpfe des As_2O_3 durch die glühende Kohle streichen, Arsen, das sich als Spiegel ablagert. Ein Gemenge von As_2O_3 und Na_2CO_3 entwickelt auf der Kohle vor dem Lötrohr Knoblauchgeruch. BERZELIUS. Dieser Geruch tritt am deutlichsten auf, wenn man As_2O_3 mit Kohlenpulver mischt, das Gemisch mit A. befeuchtet und anzündet. VOGEL (*Dingl.* **144**, 159; *J. B.* **1857**, 208). — Die Angabe von HAUTEFEUILLE (*Bull soc. chim.* [2] **7**, 206; *J. B.* **1867**, 172), daß As_2O_3 durch Erhitzen in einem mit H gefüllten und zugeschmolzenen Rohre in As_2O_5 übergehe, ist wie KRAUT betont unverständlich. — Glasiges As_2O_3 liefert bei Behandlung mit gelinden Reduktionsmitteln gelbes As (vgl. dort). ERDMANN (*Z. anorg. Chem*

32, (1902) 453). — Si reduziert gleichfalls. VIGOUROUX (*Ann. Chim. Phys.* [7] **12**, (1897) 153).

γ) Gegen Phosphor und Phosphorverbindungen. — P entzieht sämtlichen O und bildet P_2O_5, das reduzierte As vereinigt sich mit dem überschüssigen Phosphor. GAY-LUSSAC u. THENARD. — Werden wss. Lsgg. von H_3PO_2 oder H_3PO_3 mit As_2O_3 so weit eingekocht, daß sich PH_3 entwickelt, so bildet sich As. — As_2O_3 löst sich in kochender wss. H_3PO_4, ohne sich beim Erkalten und Stehen wieder abzuscheiden. — PCl_3 bildet $AsCl_3$, freies As und P_2O_5, MICHAELIS; PCl_5, in dessen Dampf das As_2O_3 zerfließt, erzeugt $AsCl_3$, HURTZIG u. GEUTHER. $POCl_3$ ist selbst bei 160° ohne Einwirkung. MICHAELIS.

δ) Gegen Schwefel und Schwefelverbindungen. — Beim trockenen Erhitzen mit S wird As_2S_2 gebildet. BERZELIUS. Erhitzt man das nach $2As_2O_3 + 7S = 2As_2S_2 + 3SO_2$ bereitete Gemenge in einer Retorte, so entweicht die Hauptmenge des As_2O_3 ohne auf den S zu wirken; das amorphe, glasige, rubinrote Destillat ist in Kalilauge l., also frei von As_2S_2 und reicher an S als dieses (gef. 42.94 % S). Erst durch wiederholtes Destillieren mit S im CO_2-Strom gelingt es, einen Teil des Destillates in As_2S_2 zu verwandeln, doch wird, falls man eine Retorte anwendet, stets der größere Teil als rubinrotes Glas, also mit As_2S_3 verunreinigt, erhalten. Vollständiger ist die Umwandlung bei Anwendung eines Glasrohres und wiederholtem Destillieren. NILSON. Mit einem Ueberschusse an S zusammengeschmolzen bildet As_2O_3 ein bräunlich gelbes Arsensulfid, welches beim Erkalten nach dem Schmelzen lange weich bleibt, und dessen Pulver um so schöner gelb ist, je mehr As es enthält. Beim Destillieren einer solchen Verbindung geht S über, der immer reicher an As wird. BERZELIUS. — Ueber die Einwirkung des H_2S vgl. S. 449. — Ueber Umsetzung mit Metallsulfiden vgl. SCHÜRMANN (*Ann.* **249**, (1888) 326). — Rauchende H_2SO_4 gibt Verbb., S. diese. — $Na_2S_2O_3$ gibt beim Schmelzen mit As_2O_3 feurigrotes As_2S_2 und darüber gelbes As_2S_3. FAKTOR (*Pharm. Post* **38**, 527; *C.-B.* **1905**, II, 1219). — S_2Cl_2 führt in $AsCl_3$ über (s. daselbst).

ε) Gegen Halogene und Halogenwasserstoffsäuren. — Gasförmiges HFl greift unter Flammenerscheinung an. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 224). Vgl. Arsen und Fluor. — Beim Destillieren von As_2O_3 mit Flußspat und H_2SO_4 wird $AsFl_3$ gebildet. MAC JVOR (*Chem. N.* **32**, 258; *J. B.* **1875**, 179). — Cl bildet bei gelindem Erhitzen $AsCl_3$ und hinterläßt As_2O_5 als zusammengesinterte M., die bei stärkerem Erhitzen ebenfalls in $AsCl_3$ übergeht. R. WEBER (*Pogg.* **112**, 619; *J. B.* **1861**, 149). Unterbricht man die Einw. des Cl, wenn der Rückstand zu einer klaren Flüssigkeit geschmolzen ist, so bleibt eine Verb. von As_2O_3 mit As_2O_5 zurück: $11As_2O_3 + 12Cl = 4AsCl_3 + 3(2As_2O_3, As_2O_5)$. BLOXAM (*J. Chem. Soc.* [2] **3**, 62; *J. B.* **1865**, 227). — Ueber das Verhalten gegen HCl vgl. $AsCl_3$ und S. 442, unter 3. — Liefert bei der Destillation mit HCl und konz. H_2SO_4, DAVY, oder mit NaCl und H_2SO_4, L. GMELIN, $AsCl_3$. Vgl. daselbst. — Joddampf wirkt auf kristallisiertes As_2O_3 nicht ein, während amorphes dadurch braungefärbt wird. BRAHME (*Compt. rend.* **33**, 579; **37**, 90; *J. B.* **1851**, 354; **1853**, 360).

ζ) Gegen Stickstoffverbindungen. — Beim Erhitzen in gasförmigem Ammoniak entsteht wahrscheinlich kein Arsennitrid, möglicherweise jedoch beim Erhitzen in Cyangas. Vgl. bei Arsennitrid. — Borstickstoff reduziert zu Metall. MOESER u. ERDMANN (*Ber.* **35**, (1902) 535). — Mit $N_2H_3J_3$ reagiert As_2O_3 nach: $3As_2O_3 + 2N_2H_3J_3 + 6H_2O = 3As_2O_5 + 6HJ + 4NH_3$. CHATTAWAY u. STEVENS (*Am. Chem. J.* **23**, (1900) 369). — Ein Gemenge von As_2O_3 und NH_4Cl entwickelt beim Erhitzen viel NH_3 und durch Zers. von $AsCl_3$ gebildete weiße Dämpfe. LUYNES (*Compt. rend.* **44**, 1354; *J. B.* **1857**, 209). — HNO_3 oxydiert As_2O_3 zu H_3AsO_4. Mit konz. HNO_3 entstehen Oxyde des Stickstoffs; über deren Natur: GEUTHER (*Ann.* **245**, (1888) 96); LUNGE (*Ber.* **11**, (1878) 1229); ferner Bd. I, 1, S. 253, 278.

η) Gegen $SiHCl_3$ und $SiCl_4$. — $SiHCl_3$ reagiert mit trockenem As_2O_3 erst bei höherer Temp. im geschlossenen Rohr. Versetzt man das Gemisch mit wenig NaOH, so wird die M. dunkel und reagiert beim Erwärmen nach:

$As_2O_3 + 18NaOH + 3H_2O + 6SiHCl_3 = 18NaCl + 6Si(OH)_4 + As_2$. Dieselbe Rk. vollzieht sich auch, wenn man ein Gemenge von As_2O_3 und $NaHCO_3$ mit $SiHCl_3$ und W. durchfeuchtet und erwärmt, sowie bei längerem Kochen von As_2O_3, $SiHCl_3$ und H_2O. RUFF u. ALBERT (*Ber.* **38**, (1905) 2234). — $SiCl_4$ verwandelt As_2O_3 bei 30stündigem Erhitzen auf 270 bis 280° völlig in $AsCl_3$. RAUTER (*Ann.* **270**, 236; *J. B.* **1892**, 646).

ϑ) *Gegen Alkaliacetate.* — As_2O_3 entwickelt beim Schmelzen mit Kalium- oder Natriumacetat den widrigen, sehr charakteristischen Geruch des Kakodyloxyds; dabei wird auch CO_2 und ein Sublimat von As erhalten.

ι) *Gegen Basen und Karbonate.* — Lösungen von KOH, NaOH und NH_3 bilden mit As_2O_3 Arsenite. Die Lsg. in NH_3 hinterläßt beim Verdampfen As_2O_3 (s. S. 464). Alkalikarbonate lösen gleichfalls. Aus den Lsgg. kristallisiert beim Stehen an der Luft As_2O_3 wieder aus. — Beim Erhitzen mit CaO zerfällt As_2O_3 unter Feuererscheinung in Arsenat und sublimierendes As. WOLLASTON. Neben dem Calciumarsenat entsteht um so mehr Arsenit, je schwächer die Glühhitze ist. SIMON. — Wie CaO verhalten sich K_2CO_3, GAY-LUSSAC, BaO, KOH oder NaOH. BRAME (*Compt. rend.* **92**, 188; *J. B.* **1881**, 1174). Selbst in einem Strom von N, H oder Leuchtgas entsteht viel Arsenat BLOXAM (*J. Chem. Soc.* **15**, 281; *J. B.* **1862**, 159).

ϰ) *Gegen Metalle.* — K und Na, auch Zn und andere Metalle, entziehen noch unter Rotglut mit lebhafter Feuererscheinung sämtlichen Sauerstoff. GAY-LUSSAC u. THENARD. GEHLEN.

VI. *Wässerige Lösung.* — Ein Hydrat des As_2O_3 ist nicht bekannt. — Das beim Trübewerden des Arsenglases an feuchter Luft aufgenommene Wasser, dessen Menge bis 0.33% des As_2O_3 beträgt, läßt sich weder durch Aufbewahren neben P_2O_5, noch durch Erhitzen auf 110° völlig wieder austreiben. WINKLER.

α) *Allgemeines.* — Amorphes As_2O_3 löst sich rascher und reichlicher, kristallinisches löst sich höchst langsam in kaltem W. und wird von demselben nur schwierig benetzt. Beide Modifikationen lösen sich reichlicher in kochendem Wasser. Die Lsg. des glasigen Anhydrides scheidet beim Aufbewahren so lange wasserfreie Kristalle aus, bis ihr Gehalt auf denjenigen gesunken ist, welchen die mit kristallisiertem As_2O_3 bereitete Lsg. zeigt. BUSSY (*Compt. rend.* **24**, 774; *J. B.* **1847 u. 1848**, 422), WINKLER. Die Löslichkeit des glasigen As_2O_3 sinkt bis zu der des kristallisierten, wenn es vor dem Uebergießen mit W. fein zerrieben wird BUSSY. Schon während des Lösens zeigt sich die Neigung der amorphen Modifikation, kristallinisch zu werden. WINKLER (vgl. unten).

Beschickt man Zylinder mit staubfreien Stücken, a von glasigem, b von emailartigem As_2O_3, übergießt mit nur soviel W., daß die Stücke nicht völlig bedeckt sind, so zeigt die Lsg. a bereits nach sechs Stunden die größte Konzentration und enthält auf 100 T. W. 3.666 As_2O_3. Durch Auskristallisieren sinkt dieser Gehalt, so daß die Lsg. nach

1	2	4	7	21 Tagen nur noch
3.306	2.629	2.429	1.763	1.713 As_2O_3, endlich nach

2¾ Jahren 1.707 As_2O_3 auf 100 W. enthält. Die aus b bereitete Lsg. erreicht nach zwei bis vier Tagen ihren größten Gehalt an As_2O_3, der dann jahrelang nahezu unverändert bleibt und im Mittel 1.72 As_2O_3 auf 100 T. W. beträgt, also mit dem der altbereiteten Lsg. von a übereinstimmt. WINKLER. — Ueber Löslichkeit in frischer und alter Lsg. auch CLAYTON (*Chem. N.* **64**, 27; *J. B.* **1891**, 446). — Löslichkeit in W. nach BRUNER u. TOLLOCZKO (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 455):

t.	2.0°	15°	25°	39.8°	Siedetemp.
g. im Lit.	12.006	16.566	20.384	29.302	>60

Nach BUSSY (*J. Pharm.* [3] **12**, (1847) 321) lösen 100 T. W. von 13° 4 T. glasiges, 1.2 bis 1.3 T. porzellanartiges As_2O_3. Nach BACALOGLO (*J. prakt. Chem.* **83**, 111; *J. B.* **1861**, 263) werden von 100 T. W. 1.22 T. As_2O_3 gelöst, wenn W. von 10 bis 20° zehn Monate mit überschüssigem kristallisiertem As_2O_3 in Berührung war. Kühlt sich eine heiß gesättigte Lsg. von krist. As_2O_3 auf 25° ab und verbleibt so 2 Tage, so bleiben auf 100 T. W. 2.3 bis 2.56 T. As_2O_3 gelöst. Aber bei einer heiß gesättigten Lsg. von porzellanartiger As_2O_3, die 4 Tage nach dem Sättigen bei 24° auf 100 W. 2.46 As_2O_3 enthielt, sank der Gehalt so, daß nach 82 Tagen bei 14° nur noch 1.52, nach 4 Monaten bei 12° nur 1.32 As_2O_3 auf 100

W. gelöst waren. BACALOGLO. — Zahlreiche unter einander und von diesen abweichende Angaben über die Löslichkeit des As_2O_3 in W. enthält die 5. Aufl. d. Handb. (II, 672), auch die Angaben von L. A. BUCHNER (*N. Repert. Pharm.* 22, 265; *J. B.* 1873, 232) sind weit abweichend. — Die früher von FISCHER (*Schw.* 12, 155) vertheidigte Vorstellung, Arsenigsäureglas löse sich unter Bildung einer sauerstoffreicheren Verbindung und unter Abscheidung eines sauerstoffärmeren Arsenoxydes in W., wurde von BUCHOLZ, PFAFF und L. GMELIN widerlegt. — Löslichkeit in nichtwss. Lösungsmitteln vgl. S. 447.

β) Beeinflussung der Löslichkeit in Wasser durch andere Stoffe. — Nach CHODOUNSKY (*Listy chemické* 13, 114; *C.-B.* 1889, I, 569; *J. B.* 1889, 422) enthalten 100 T. einer bei 18° gesättigten wss. Lsg. von As_2O_3 0.8507 g As_2O_3; 100 ccm einer Lsg., welche 1.3195 g HCl aufwies, enthielten 1.1513 g, bei einem Gehalt von 6.09 g HCl waren 1.2724 g As_2O_3 gelöst; die Löslichkeit steigt hier mit steigendem Säuregehalt. Die Zunahme der Löslichkeit in verd. H_2SO_4 verschiedener Konzentration zeigt mit steigender Temp. fast das gleiche Verhältnis. 100 ccm verd. H_2SO_4 von verschiedener Konz. enthielten:

Bei 80°	1.0195 g As_2O_3	1.3664 g As_2O_3	1.1933 g As_2O_3
Bei 18.5°	0.5422 g	0.7213 g	0.6522 g
Verhältnis der Werte	(1.88 : 1)	(1.89 : 1)	(1.84 : 1)

Die Auflösungsgeschwindigkeit wird durch H-Ionen beschleunigt. Starke Säuren wirken stärker beschleunigend als schwache, und gleiche Aequivalentkonzentrationen von H_2SO_4 und HCl haben die gleiche Wirkung, welche proportional der Quadratwurzel der Konzentration der H-Ionen ist. Noch stärker als H-Ionen beschleunigen OH-Ionen die Auflösung; auch hier ist die Beschleunigung der Quadratwurzel aus ihrer Konzentration proportional. Jedoch wirkt auch das undissoziierte Natriumacetat beschleunigend. Amylalkohol verzögert die Geschwindigkeit der Auflösung. DRUCKER (*Z. physik. Chem.* 36, 173, 693; *C.-B.* 1901, I, 556, 1080). Die Auflösungsgeschwindigkeit ist unabhängig von der Rührgeschwindigkeit; die Abhängigkeit von der bereits gelösten Menge und von der Konzentration der H- und OH-Ionen läßt sich durch Formeln ausdrücken. BRUNNER (*Z. physik. Chem.* 51, 494; *C.-B.* 1905, I, 1302).

γ) Natur der wässrigen Lösung. — Während nach HUDSON (*Z. physik. Chem.* 50, 273; *C.-B.* 1904, II, 1291) bei der Auflösung des As_2O_3 kein chemischer Prozeß vor sich gehen soll, welcher dieselbe verzögert, ist dies nach BRUNNER (*Z. physik. Chem.* 51, 494; *C.-B.* 1905, I, 1302), in gewissem Maße doch der Fall; es findet nach der Auflösung als Anhydrid in einer dünnen Schicht Hydratation statt. — WALDEN bestimmte die Leitfähigkeit des sog. Natriummetaarsenits, O=As—ONa, wie folgt:

v	32	64	128	256	512	1024
μ	73.8	77.4	81.0	84.3	87.4	90.3
$10^3 \frac{\Delta l}{l}$		5.60	4.65	4.08	3.68	3.32

$\Delta = 17.0$,

woraus sich folgern läßt, daß die metaarsenige Säure in ihrem Natriumsalz sich analog den Magnesiumsalzen einbasischer und den Natriumsalzen zweibasischer SS. verhält, also als Doppelmolekül fungiert. Das „Natriumorthoarsenit", Na_3AsO_3, gibt für $^1/_3$ Na_3AsO_3 die Werte:

v	32	64	128	256	512	1024
μ	158.0	160.5	160.8	160.2	156.8	154.3,

existiert also nicht in wss. Lsg., wofür die sehr hohen Werte von μ, die sehr geringe Zunahme der Leitfähigkeit für die Anfangsverdünnungen und der gleich darauf eintretende (und durch CO_2 der Luft bedingte) starke Rückgang der absoluten Werte für die Leitfähigkeit spricht: eine „Orthoarsenige Säure" scheint also nicht zu existieren und die Salze nach dem Schema $As(OMe^I)_3$ sind basische Salze, wofür auch die von THOMSEN (Untersuchungen I, 199) ermittelten thermochemischen Daten sprechen (vgl. S. 447).

Die arsenige Säure reagiert in wss. Lsg. als Diametaarsenige Säure HO.OAs — AsO.OH (analog der Borsäure), womit die Formel As_4O_6 (vgl. S. 443) für das Anhydrid übereinstimmt. WALDEN (*Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 56). — Diese Schlußfolgerungen WALDEN's sind jedoch wahrscheinlich unrichtig, da, wie v. ZAWIDSKI (*Ber.* **36**, (1903) 1429) zeigte, die Metaarsenite in wss. Lsg. einer weitgehenden Hydrolyse unterliegen, wodurch die Resultate der Leitfähigkeitsbestimmungen zweifelhaft werden. v. ZAWIDSKI's Bestimmungen des Molekulargewichts (vgl. unten) und der Leitfähigkeit der H_3AsO_3 (vgl. unten), sowie seine Leitfähigkeitsmessung von NaH_2AsO_3 bei Gegenwart von As_2O_3, schließlich die von THOMSEN ermittelten Neutralisationswärmen (Vgl. u.), sowie elektrometrische Titrationsversuche von BÖTTGER (*Z. physik. Chem.* **24**, (1897) 293) sprechen dafür, daß das Mol. der arsenigen Säure nur 1 At. As enthält; ihren sauren Eigenschaften nach steht sie etwa zwischen H_3BO_3 und H_2S. Sie bildet einen amphoteren Elektrolyten, und befindet sich in Lsg. in dem Gleichgewicht $\overset{-}{OH} + \overset{+}{As}(OH)_2 \rightleftarrows As(OH)_3 \leftrightarrows As(OH)_2\overset{-}{O} + \overset{+}{H}$. Trotz des amphoteren Charakters ist aber die Veränderung, welche ein Zusatz von As_2O_3 auf die Leitfähigkeit starker Säuren ausübt, nur sehr gering. v. ZAWIDZKI. — Ob As_2O_3 in wss. Lsg. als $As(OH)_3$ oder als AsO(OH) enthalten ist, kann durch v. ZAWIDZKI's Messungen nicht entschieden werden. — Neigt auch in wss. Lsg. zur Bildung komplexer Moleküle. Bei der Mischung von Borsäure, arseniger Säure und zur Sättigung ungenügenden Mengen NaOH stellen sich komplizierte Gleichgewichte zwischen den beiden einfachen Säuren, mehreren komplexen Säuren und ihren Salzen ein. Das Mengenverhältnis von Gesamtborat zum Gesamtarsenit ist daher nicht mehr dem Mengenverhältnis der beiden einfachen Säuren proportional, sondern hängt von dem Grade der Komplexbildung beider Säuren in gesetzmäßiger Weise ab. AUERBACH (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 353); Arsenitionen treten mit überschüssiger arseniger Säure zu einbasischen Diarsenitionen und wahrscheinlich auch noch höheren Komplexen zusammen. Der Vorgang ist umkehrbar und führt zu Gleichgewichten. Die Tendenz zur Komplexbildung ist nur mäßig groß, so daß bei 25° und 0.2 norm. AsO_2H-Ueberschuß noch mindestens die Hälfte des Salzes als Monoarsenit vorhanden ist. Die diarsenige Säure ist eine stärkere Säure als die einfache, aber in freiem Zustande nur in sehr geringer Konzentration existenzfähig. AUERBACH. — Molekulargewicht in wss. Lsg. durch Siedepunktserhöhung: 101; ber. für As_2O_3 198; jedes Mol. enthält also nur ein As-Atom, v. ZAWIDZKI. BILTZ (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 422) hatte sowohl mit glasigem wie mit oktaedrischem As_2O_3 133 gefunden, RAOULT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **2**, (1884) 84, 101) nach der kryoskopischen Methode 117 und 132. — Mol. Leitfähigkeit von H_3AsO_3 bei 25.0°:

v	16	32	64	128	256	512	1024
μ_v corr.	0.22	0.30	0.40	0.60	0.96	1.45	2.11
k 10^9	22	21	19	21	(27)	(30)	32

μ_v in reziproken Siemenseinheiten. — Dissoziationskonstante $k = 21 \times 10^{-9}$. v. ZAWIDZKI. — Aeltere, damit ziemlich übereinstimmende Zahlen bei BLEEKRODE (*Phil. Mag.* [5] **5**, (1878) 375, 439; BOUTY (*Ann. Chim. Phys.* [6] **3**, (1884) 478).

δ) *Thermochemisches.* — Lösungswärme, kalorimetrisch ermittelt 7.55 Kal. bei 18°. THOMSEN (*Thermochem. Unters.* **2**, 234). Auf theoretischem Wege ergibt sich unter Berücksichtigung der Löslichkeit bei verschiedenen Tempp. der Wert 3.74 für die molekulare Lösungswärme. Aus einem Vergleich dieser beiden Werte ersieht man, daß das Molekulargewicht in wss. Lsg. 1/ As_2O_3 (+ xH_2O) beträgt. BRUNER u. TOLLOCZKO (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 455). — Neutralisationswärme von 1 Mol As_2O_3 mit 1 Mol. NaOH 73.0 Kal., mit 2 Mol. NaOH 137.8 Kal., mit 4 Mol. NaOH 150.7 Kal., mit 6 Mol. NaOH 155.8 Kal. THOMSEN (*Thermochem. Unters.* **1**, 199).

VII. *Löslichkeit in anderen Lösungsmitteln.* —

100 T. Alkohol von	56	79	84	86	88	100	Vol. Proz.
lösen bei 15°	1.680	1.430	—	0.715	—	0.025	T. porzellanart. As_2O_3.
	0.594	0.540	0.565	—	0.717	1.060	T. glasiges As_2O_3.
beim Sdp. des A.	4.895	4.551	—	3.197	—	3.402	porzellanart. As_2O_3.

Girardin (*J. Pharm.* [3] **46**, 269; *J. B.* **1864**, 813). — 100 T. absol. A. lösen bei Mittelwärme in $2^1/_2$ Jahren 0.446 T. As_2O_3. — 100 T. Ae. lösen so 0.454 T. — 100 T. CS_2 lösen 0.001 T. As_2O_3. Unter CS_2 färben sich die Stücke des Arsenikglases rötlich, sie bleiben durchsichtig, erst nach dem Herausnehmen zeigen sie sich in eine trübe, mürbe, nicht sicher kristallinische M. verwandelt. Winkler (*J. prakt. Chem.* (2) **31**, (1885) 259). — Modifikation a) löst sich in 50 T. siedendem Nitrobenzol, aus dem es beim Erkalten wieder in Oktaedern ausfällt. Modifik. b) ist in Nitrobenzol unl. — As_2O_3 löst sich in Amylalkohol und verteilt sich zwischen diesem und W. in dem konstanten Verhältnis 1 : 5.47. Auerbach (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 353). — Terpentinöl löst glasiges As_2O_3, nicht aber porzellanartiges; auch in Benzol und Petroleumäther ist letzteres kaum lösl. Dagegen ist es in Methylalkohol, Amylalkohol, Ae. und $CHCl_3$ löslicher. Selmi (*Ber.* **13**, 206; *J. B.* **1880**, 276).

VIII. *Arsenite, Arsenigsaure Salze.* — Eine Hydroxylverbindung des As''' ist (vgl. S. 445) in festem Zustande nicht bekannt. Die Mehrzahl der Arsenite leitet sich von der hypothetischen Verb. O=As—OH ab (sog. Metaarsenite: $M''O,As_2O_3$), viele von $As(OH)_3$ (sog. Orthoarsenite: $3M''O,As_2O_3$), ferner manche von $OAs_2(OH)_4$ (sog. Pyroarsenite: $2\overset{II}{M}O,As_2O_3$), doch sind auch komplizierter zusammengesetzte Verbb. bekannt, so: $2\overset{II}{M}O,3As_2O_3$—$M''O,2As_2O_3$ (sog. Tetraarsenite) u. a. m. (Vgl. bei den einzelnen Metallen.)

Die Alkalisalze sind in W. löslich. — Ihre wss. Lsg. ist stark hydrolytisch gespalten und wird durch SS., schon durch CO_2, leicht zersetzt. Ueber die Leitfähigkeit, vgl. S. 446. Die übrigen Salze sind in W. unl. Die durch doppelte Umsetzung erhaltenen Verbb. reißen leicht As_2O_3 mit nieder, sind daher schwierig in reinem Zustande erhältlich. Sie sind ll. in stärkeren SS., z. T. selbst in wss. Lsg. von As_2O_3, einige in den wss. Lsgg. von Ammoniumsalzen und Alkalihydroxyden.

Bei der Neutralisation der Alkaliarsenite mit einer starken Mineralsäure findet der Farbenumschlag von Lackmus, Lackmoid, Rosolsäure, Methylorange, Phenacetolin, Thomson, Cochenille, Favrel (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 101) erst dann statt, wenn alles Alkali an die zugesetzte S. gebunden ist; Phenolphtaleïn dagegen geht schon vorher in den nicht dissoziierten (farblosen) Zustand über. Thomson (*Chem. N.* **49**, 119; *J. B.* **1884**, 1546; *Chem. N.* **52**, 18, 29; *Z. anal. Chem.* **24**, 222; *J. B.* **1885**, (1887); *Z. anal. Chem.* **24**, (1885) 230). Flückiger (*Arch. Pharm.* [3] **22**, (1884) 605).

Man erhält die Arsenite durch Kochen von As_2O_3 mit der wss. Lsg. der Alkalihydroxyde oder Karbonate oder durch Doppelzersetzung. Auch bei schwachem Glühen von As mit Alkalihydroxyden, CaO, BaO, $Ba(OH)_2$ oder MgO werden Arsenite gebildet Vgl. III, 2, 425. — Erhitzt man KJ mit As_2O_3 in O, so wird es unter Bildung von Kaliumarsenit leicht zersetzt. H. Schulze (*J. prakt. Chem.* [2] **21**, 407; *J. B.* **1880**, 232). — Die meisten Arsenite werden durch Erhitzen für sich zersetzt; dabei geben einige As_2O_3 ab und hinterlassen Metalloxyd, andere, besonders Alkalisalze, entwickeln As und bilden Arsenat: $5\ As_2O_3 = 3\ As_2O_5 + 4\ As$. Silberarsenit verliert As_2O_3 und hinterläßt ein Gemenge von Silberarsenat und metallischem Ag; Bleiarsenit widersteht der Glühhitze, Magnesiumarsenit wird nur unvollkommen zersetzt. Simon (*Pogg.* **40**, (1837) 435). — Beim Glühen mit Kohlepulver liefern die Arsenite ein Sublimat von As, doch kann hierbei, z. B. beim Kupfer- und Wismutarsenit, auch ein Arsenmetall entstehen. Zusatz von B_2O_3 befördert die Bildung des Arsenspiegels. Das Gemenge mit Na_2CO_3 entwickelt beim Glühen auf Kohle Knoblauchgeruch.

IX. *Chemisches Verhalten der wässrigen Lösung des Arsentrioxyds und der Arsenite.* — Die wss. Lsg. ist farblos und schmeckt schwach sauer. Die

der amorphen ebenso wie die der kristallisierten Form rötet Lackmus sehr schwach, Bussy, verändert Cochenillefarbstoff nicht, Favrel (*J. Pharm. Chim.* [5] **28**, (1893) 301).

1. *Verhalten bei der Elektrolyse.* — Die wss. Lsg. von As_2O_3 wird durch den elektrischen Strom langsamer als H_3AsO_4 zerlegt. Am positiven Pole scheidet sich O, am negativen scheiden sich AsH_3 und As ab. Bischof. Mittels Kathoden aus Cu, Ag, Ni, Pt und Fe ist eine quantitative, elektrolytische Reduktion nicht ausführbar. Chapman u. Law (*Analyst* **31**, 3; *C.-B.* **1906**, Ia, 784). Daß die elektrolytische Fällung des As aus As_2O_3 stets unvollständig ist, hat seinen Grund erstens in der B. von AsH_3, sodann aber auch darin, daß ein Teil des As_2O_3 anodisch zu As_2O_5 oxydiert wird. Dieses könnte nur durch ziemlich hohe Spannung reduziert werden, was einen weiteren Verlust von As als AsH_3 bedingen würde. Ggw. von SO_2 als Reduktionsmittel erwies sich als zwecklos, Ggw. von rauch. HCl verhinderte zwar die Oxydation, doch ist die Stromstärke dann sehr gering und die Elektrolyse infolgedessen sehr langwierig. Elektrolysiert man hierbei mit einer Bleianode, so kann man in 64 Stunden 96.9% As als Metall abscheiden und es entweicht nur 0.3% As als AsH_3, während der Rest sich noch als $AsCl_3$ in Lsg. befindet. Neumann (*Chem. Ztg.* **30**, 33; *C.-B.* **1906**, Ia, 595). — Selbst sehr geringe Mengen As lassen sich auf elektrolytischem Wege nachweisen und sogar quantitativ bestimmen, vgl. Sand u. Hackford (*J. Chem. Soc.* **85**, 1018; *C.-B.* **1904**, II, 730; *J. B.* **1904**, 516). Trotmann (*J. Soc. Chem. Ind.* **23**, 177; *J. B.* **1904**, 517; *C.-B.* **1904**, I, 1295). Mai u. Hurt (*Z. Unters. Nahrungs- u. Genussmittel* **9**, 193; *C.-B.* **1905**, I, 959). Frerichs u. Rodenberg (*Arch. Pharm.* **243**, 348; *C-B.* **1905**, II, 571).

2. *Verhalten gegen Sauerstoff und Ozon.* — Die mit überschüssigem Na_2CO_3 versetzte wss. Lsg. von As_2O_3 oder die wss. Lsg. des Natriumarsenits nehmen in halb gefüllten Flaschen den O der Luft auf und bilden Arsenat. Fresenius (*Ann.* **93**, 384; *J. B.* **1855**, 382). Fr. Mohr (*Ann.* **94**, 222; *J. B.* **1855**, 382) fand den Titer von wss. Natriumarsenit, das aus 4.95 g As_2O_3 und 20 bis 25 g krist. Na_2CO_3 bereitet und zu 1 l verdünnt war, nach zehnmonatlichem Aufbewahren in halbgefüllten Flaschen unverändert; auch achttägiges Erwärmen in einem offenen Gefäße bewirkte keine Bildung von H_3AsO_4, welche dagegen rasch eintrat, wenn der Lsg. Na_2SO_3 und langsamer, wenn ihr $Na_2S_2O_3$ zugesetzt wurde. Mohr (*Titrierbuch, Braunschweig* **1855**, 1, 291). S. auch Croft (*Chem. Gaz.* **1858**, 121; *J. B.* **1858**, 173), H. Ludwig (*Arch. Pharm.* [2] **97**, 27; *J. B.* **1859**, 184), Mac Donnell (*Chem. Gaz.* **1859**, 414; *J. B.* **1859**, 184), Vogel (*N. Repert.* **22**, 577; *J. B.* **1873**, 912). Die an und für sich langsame Oxydation des Natriumarsenits durch den atmosphärischen O wird befördert durch gleichzeitig erfolgende Oxydation durch Chromsäure. Kessler (*Pogg.* **113**, (1861) 145). — Ozon wird von der alkal. Lsg. selbst in langsamem Strome nur sehr unvollständig oxydiert. Ladenburg (*Ber.* **36**, 115; *C.-B.* **1903**, I, 477).

3. *Verhalten gegen Schwefel und Schwefelverbindungen.* — Die saure wss. Lsg. des As_2O_3 greift S nicht an. Vortmann u. Padberg (*Ber.* **22**, (1888) 2642). — H_2S färbt gelb und fällt bei Zusatz einer stärkeren Säure As_2S_3. Die Grenze der gelben Färbung zeigt sich bei 1 T. As_2O_3 auf 10000 T. W. Lassaigne (*J. Chim. méd.* **8**, 584), die der gelben Fällung bei Gegenwart von HCl bei 1 T. As_2O_3 auf 80000 T. W., Lassaigne, auf 90000 T. W., Reinsch (*J. prakt. Chem.* **13**, (1838) 133), auf 160000 T., Brandes u. Ebeling (*Br. Arch.* **25**, 269). Die Fällung ist unvollständig; doch ist die Menge des gelöst bleibenden As unerheblich, wenn die mit H_2S gesättigte Lsg. längere Zeit in gelinder Wärme stehen bleibt und von Zeit zu Zeit wieder mit H_2S gesättigt wird. Bei geringerem Gehalte an H_2S löst die saure Flüssigkeit wieder Arsensulfid. Becker (*Arch. Pharm.* [2] **56**, 287; *J. B.* **1847** u. **1848**, 421). Daher gelingt es selbst dann nicht, HCl durch H_2S vollständig von As zu befreien, wenn dieselbe auf das spez. Gew. 1.10 bis 1.12 verdünnt ist. Vgl. Otto (*Ausmitt. d. Gifte*, 6. Aufl. 142 ff.). — Bei Anwesenheit von Gummi arabicum wird As_2O_3 nicht durch H_2S gefällt, doch vermag Gummi arabicum das einmal gefällte Arsensulfid nicht wieder zu lösen. Lefort u. Thibault (*Pharm. J. Trans.* [3] **13**, 301; *J. B.* **1882**, 1259), vgl. kolloidales As_2S_3. — In W. gelöste Arsenite werden durch H_2S gelbgefärbt; nach dem Ansäuern fällt Arsensulfid aus (vgl. bei As und S.). — $Na_2S_2O_4$ fällt aus der wss. Lsg. des As_2O_3 braunes As. Brunck (*Ann.* **336**, 281; *C.-B.* **1905**, I, 10). — Persulfat reagiert nach: $As_2O_3 + 2H_2O + 2K_2S_2O_8 = As_2O_5 + 2K_2SO_4$

$+ 2H_2SO_4$. GRÜTZNER (*Arch. Pharm.* **237**, (1899) 507). — Thiosulfat fällt die wss. Lsg. des As_2O_3 und die saure Lsg. der Arsenite vollständig unter B. von Sulfid. VORTMANN (*Ber.* **22**, (1889) 2307). Es wirkt auf tertiäre Arsenite nach: $Na_2S_2O_3 + Na_3AsO_3 = Na_3AsO_3S + Na_2SO_3$; auf sekundäre nach: $Na_2S_2O_3 + Na_2HAsO_3 = Na_2AsO_3S + NaHSO_3$; primäre Arsenite werden gleichfalls oxydiert, doch verläuft die Reaktion viel verwickelter. WEINLAND u. GUTMANN (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 409). (Vgl. bei Na_3AsOS_3 und $Na_8As_{18}O_7S_{24}$.) — $Na_2S_4O_6$ reagiert mit einer alkal. Lsg. von Natriumarsenit nach: $Na_2S_4O_6 + 3Na_3AsO_3 + 2NaOH = 2Na_3AsO_3S + Na_3AsO_4 + 2Na_2SO_3 + H_2O$. GUTMANN (*Ber.* **38**, 1728; *C.-B.* **1905**, I, 1524). — $Na_2S_3O_6$ reagiert nach: $Na_2S_3O_6 + 2Na_3AsO_3 + 2NaOH = 2Na_2SO_3 + Na_3AsO_3S + Na_3AsO_4 + H_2O$. — $Na_2S_2O_6$ ist in alkalischer Lsg. gegen Arsenit sehr beständig. GUTMANN (*Ber.* **38**, 3277; *C.-B.* **1905**, II, 1620).

4. *Verhalten gegen Halogene und Halogenverbindungen.* — Eine Lsg. von As_2O_3 in HCl wird durch Cl fast vollständig oxydiert, Arsenite werden bes. leicht bei Ggw. von Alkalihydroxyden in Arsenate übergeführt. Analog wirkt Brom. — Jod führt in alkal. Lsg. in Arsenat über. Die Geschwindigkeit der Rk. zwischen As_2O_3 und J in alkal. Lsg. ist der ersten Potenz der Konz. des Trijodions und des As_2O_3 proportional, aber umgekehrt proportional dem Quadrat der Konz. des Jodions und des As_2O_3, falls die Konz. des letzteren oberhalb einer gewissen Grenze liegt. Eine Temperaturerhöhung um 10° bewirkt, daß die Umsetzung 3.5 mal so schnell verläuft. ROEBUCK (*J. of Phys. Chem.* **6**, 365; *C.-B.* **1902**, II, 1380); daselbst auch über die entgegengesetzte Rk. Ueber diese Rk. in jodwasserstoffsaurer Lsg.: ROEBUCK (*J. of Phys. Chem.* **9**, 727; *C.-B.* **1906**, Ia, 898).

5. *Verhalten gegen Phosphor und Phosphorverbindungen.* — Phosphor bildet mit einer wss. Lsg. von As_2O_3 (bei 200°) ein Phosphid. OPPENHEIM (*Bull. soc. chim.* [2] **1**, 165; *J. B.* **1864**, 140). — Dampft man As_2O_3 mit einer Lsg. von H_3PO_3 oder H_3PO_2 soweit ein, daß sich PH_3 entwickelt, so wird das As_2O_3 zu As reduziert. FISCHER (*Pogg.* **9**, (1827) 260).

6. *Verhalten gegen Calcium- und Magnesiumverbindungen.* — Die Arsenite werden durch Kalkwasser (und Calciumsalze) weiß gefällt; überschüssiges Kalkwasser fällt aus wss. Lsg. von As_2O_3 Calciumarsenit. Das Verh. der Strontiumverbindungen s. bei Sr, Bd. II, 2; ebenso das der Baryumverbindungen. — $MgSO_4$ fällt die Lsg. von As_2O_3 auf Zusatz von NH_3; der Nd. löst sich nicht in NH_3, aber in einem großen Ueberschuß von NH_4Cl. Magnesiamischung gibt keine Fällung. Vgl. bei den Verbb. des Arsens mit den einzelnen Metallen.

7. *Verhalten gegen Metalle.* — Mit Blattaluminium entwickelt die Lsg. von As_2O_3 in wss. Kaliumhydroxyd Arsenwasserstoff, JOHNSON (*Chem. N.* **38**, 301; *J. B.* **1878**, 1051). — Zn, Sn und Cd reduzieren aus der wss. Lsg. von As_2O_3 langsam etwas As, bei Anwendung von Zn fällt nach FISCHER (*Pogg.* **9**, (1826) 261) auch braunes, pulvriges As_2H_2 aus. Bei Abwesenheit anderer Säuren entwickelt Zn kein Gas, L. GMELIN; bei Ggw. von HCl oder H_2SO_4 erfolgt die Reduktion rascher und bewirkt B. von AsH_3; sie wird dann auch, obgleich langsamer, durch Sb, Bi, Pb und Cu hervorgebracht. Bewirkt man die Reduktion der HCl-Lsg. von As_2O_3 in einem Platintiegel, in den man ein Stück Zn bringt, so legt sich das reduzierte As entweder fest an das Zn an oder schwimmt in schwarzen Flocken in der Flüssigkeit, aber haftet nicht (wie Sb) am Platin. FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* **1**, (1862) 447). — Wss. Lsg. von As_2O_3 wirkt nicht auf Cu; die Lsg. des As_2O_3 in konz. HCl schlägt auf blankem Cu in der Kälte erst nach Tagen oder Wochen, in der Hitze rasch und noch bei 300000-facher Verdünnung eisengraues glänzendes Arsenkupfer nieder, das beim Kochen der Flüssigkeit schwarz wird und sich in schwarzen Schuppen

ablöst. REINSCH (*J. prakt. Chem.* **24**, (1841) 244). Taucht der negative Pol eines Kupferzinkelements in eine wss. Lsg. von As_2O_3, so scheidet sich auf dem Kupferdraht ein schwarzer Anflug von As ab, der dann glänzend und stahlgrau wird. Ist der Lsg. HCl beigemischt, so bedeckt sich das Cu an der Grenze von Luft und Flüssigkeit mit weißem metallischem As. SIMON (*N. Tr.* 22, 1, 14). — Aus wss. Lsg. von As_2O_3 scheiden Palladiumwasserstoff und mit H bei 100° beladenes fein verteiltes Pt Arsen ab. GLADSTONE u. TRIBE (*J. Chem. Soc.* [2] **33**, 306; *J. B.* **1878**, 192). — Bei Einw. von Natriumamalgam auf die wss. Lsg. von As_2O_3 und deren Salze entsteht eine Substanz, die in der Kälte $KMnO_4$ und die Salze von Au, Hg, Ag und Cu reduziert. Ihre farblose wss. Lsg. zersetzt sich allmählich unter Braunfärbung und Abscheidung von As_2H_2, wobei sie ihr Reduktionsvermögen verliert. FREMY (*Compt. rend.* **70**, 66; *J. B.* **1870**, 285). Die „vergiftende" Wirkung, welche As resp. As_2O_3 auf als Kontaktsubstanz dienendes Pt ausübt, ist nicht durch chemische Einw. verursacht; vielmehr bilden sich beim Schwefelsäureprozeß Verbindungen von As_2O_3 und SO_3, welche das Pt mechanisch einhüllen. OPL (*Chem. Ztg.* **29**, 757; *C.-B.* **1905**, II, 579). Ueber diese Wirkung s. auch BAD. ANILIN- U. SODAFABR. (*Z. angew. Chem.* **18**, 1902; *C.-B.* **1906**, Ia, 408).

8. *Verhalten gegen verschiedene Metallverbindungen.* — Frisch gefälltes $Fe(OH)_3$ schlägt das As_2O_3 aus der wss. Lsg. vollständig auf sich nieder. BUNSEN u. BERTHOLD (*Eisenoxydhydrat, ein Gegengift der arsenigen Säure, Göttingen* 1834). Ueber Einw. von As_2O_3 auf frisch gefälltes $Fe(OH)_3$ vgl. auch BILTZ (*Ber.* **37**, (1904) 3138). Derselbe fand, daß die hierbei entstehenden Ndd. nicht als basische Ferriarsenite zu betrachten sind, sondern als Adsorptionsprodukte, wie aus den ohne Knick verlaufenden Kurven hervorgeht, welche die Zusammensetzung der Ndd. mit variierten Mengen As_2O_3 darstellen. — Ferriarsenit ist ll. in NH_3 und in KOH. REYNOSO (*Compt. rend.* **31**, 68; *J. B.* **1850**, 316). Diese Lsgg. werden durch kleine Mengen H_2S oder $(NH_4)_2S$ nicht verändert. KRAUT. — Wss. Lsg. von As_2O_3 ist nicht fällbar durch $Pb(NO_3)_2$; durch Bleizucker, Bleiessig oder durch Doppelzersetzung von Bleisalzen mit Alkaliarsenit werden weiße (bei Anwendung von Bleiessig gallertartige, KRAUT) Ndd. von Bleiarsenit erhalten. — $CuSO_4$ fällt die wss. Lsg. von As_2O_3 erst auf Zusatz von NH_3 oder KOH; der zeisiggrüne Nd. von Kupferarsenit (SCHEELE's Grün) löst sich in überschüssigem KOH mit grüner Farbe, welche Lsg. beim Stehen oder Kochen Cu_2O ausscheidet. — $HgNO_3$ fällt aus wss. As_2O_3 weißes, in HNO_3 leicht auflösliches Mercuroarsenit, ebenso aus Alkaliarsenit. Der letztere Nd. scheidet beim Kochen mit überschüssigem Kaliumarsenit metallisches Hg aus, H. ROSE. — $Hg(NO_3)_2$, nicht aber $HgCl_2$, fällt die wss. Lsg. von As_2O_3; der weiße Nd. löst sich in KOH und zersetzt sich fast augenblicklich. REYNOSO. — Durch $AgNO_3$ wird die wss. Lsg. von As_2O_3 nicht getrübt; auf Zusatz von wenig NH_3 oder Alkali entsteht ein gelber Nd. von Silberarsenit. Das gelbe Silberarsenit besteht aus mikroskopisch feinen Nädelchen, REICHARDT (*Ber.* **27**, (1894) 1019). Es löst sich in SS. und NH_3 sehr leicht, HUME (*Phil. Mag.* **40**, (1812) August). Kocht man die ammoniakal. Lsg. des Silberarsenits längere Zeit unter Ersatz des fortgehenden NH_3, so findet Abscheidung von Ag und B. von Arsenat statt. (Benutzt zur quant. Bestimmung des As; vgl. L. MAYER (*J. prakt. Chem.* [2] **22**, (1881) 103). Das Silberarsenit löst sich auch in überschüssigem Alkali- oder Ammoniumarsenit, welche Lsgg. gleichfalls beim Erhitzen metallisches Ag abscheiden. — Aurichlorid wird durch die wss. Lsg. von As_2O_3 und saure Lsgg. von Arseniten zu Au reduziert. H. ROSE (*Pogg.* **76**, 534; *J. B.* **1849**, 585). — Molybdänmischung wird nicht gefällt.

$SnCl_2$ reduziert As_2O_3 bei längerer Digestion zu Metall, WOULFE (*Crell. chem. J.* 1, (1778) 155); bei Anwendung konz. chlorwasserstoffsaurer Lsg. von As_2O_3 wird auch AsH_3 gebildet. KESSLER (*Pogg.* **113**, 150; *J. B.* **1861**, 265). Wss. Lsg. von As_2O_3 (oder As_2O_5) wird durch $SnCl_2$ nicht gefällt, erst die Ggw. von soviel HCl, daß die Mischung raucht, bedingt das Ein-

treten der aus zinnhaltigem As bestehenden Fällung. Die Lsg. von $SnCl_2$ in rauchender HCl erzeugt in arsenhaltiger HCl, je nachdem die letztere ein spez. Gew. von

a.	b.	c.	d.	e.
1.182	1.135	1.123	1.115	1.100

hat, bei a und b sofortige Fällung, bei c vollständige Fällung nach einigen Minuten, bei d unvollständige Fällung nach längerer Zeit, bei e keine Fällung. So läßt sich durch die nach 20 Minuten eintretende Fällung noch 1 mg As in 400 ccm HCl von 1.185 spez. Gew. nachweisen. Bettendorff (*Z. anal. Chem.* **9**, 105; *J. B.* **1869**, 869). Vgl. auch I, 2, Verunreinigungen der HCl, ferner Schlickum (*Arch. Pharm.* [3] **23**, (1885) 710). — Curtmann (*J. Am. Chem. Soc.* **16**, 580; *J. B.* **1894**, 2471. *Pharm. Ztg.* **39**, 656; *J. B.* **1894**, 2472). Frerichs (*Ap. Ztg.* **12**, 176; *J. B.* **1897**, 614). Ferraro u. Carobbio (*Boll. Chim. Farm.* **44**, 805; *C.-B.* **1906**, Ia, 398). Meineke-Westphal (*Mineralanalyse* (1904) II, 175).

Die wss. Lsg. von As_2O_3 färbt die rote Lsg. des $KMnO_4$ braungelb und entfärbt sie bei Ggw. einer stärkeren Säure; sie färbt $K_2Cr_2O_7$ nach einiger Zeit grün oder fällt es (bei anderem Verhältnis von As_2O_3 zu K_2CrO_7). Bei Ggw. einer anderen freien Säure tritt die grüne Färbung sofort ein. Ueber die Anwendung dieser Reaktionen zur volumetrischen Bestimmung des As_2O_3 s. F. Kessler (*Pogg.* **95**, 204; **118**, 17; *J. B.* **1855**, 765; **1863**, 682), Péan de St. Gilles (*Compt. rend.* **46**, 424; *J. B.* **1858**, 584).

9. *Verhalten gegen Metallverbindungen bei Gegenwart von überschüssigem Alkali.* — As_2O_3 gibt in Lsg. von NaOH mit CuO keine Reaktion, mit $Cu(OH)_2$ eine fluoreszierende, im auffallenden Lichte hellblaue, im durchfallenden grüne Lsg., die innerhalb zwölf Stunden in der Kälte nach: $4Cu(OH)_2 + As_2O_3 = 2Cu_2O + As_2O_5 + 4H_2O$ zerfällt. In ammoniakalischer Lsg. gibt es eine blaue Lsg., die auch beim Kochen mit KOH keinen Nd. gibt, für sich erhitzt aber unter NH_3-Verlust Kupferarsenit ausscheidet. — HgO wird mit As_2O_3 in NaOH sofort grau und löst sich (rotes nur teilweise) zu Arsenit; die Lsg. enthält As_2O_5 und wird beim Erhitzen grau bis schwarz. Verwendet man eine ammoniakal. Lsg. von As_2O_3, so ist die entstehende Lsg. sehr unbeständig; letztere gibt mit HCl keinen Nd. von HgCl. — Hg_2O wird mit alkal. As_2O_3 sofort grau, das Filtrat enthält As_2O_5 und scheidet beim Erwärmen metallisches Hg aus. — Ag_2O wird beim Erwärmen mit einer Lsg. von As_2O_3 in NaOH zum Ag-Spiegel reduziert, mit ammoniakal. As_2O_3 ist die Reduktion beim Kochen nur schwach; aus letzterer Lsg. scheidet HCl einen Nd. von Ag_3AsO_3 ab. — $Ni(OH)_3$ wird zu $Ni(OH)_2$ reduziert. $Ni(OH)_2$ bleibt mit As_2O_3 in NaOH unverändert, in NH_3 entsteht eine Lsg., welche beim Kochen oder Neutralisieren mit Säuren $Ni_3As_4O_9$ fallen läßt. — $Co(OH)_2$ wird nicht verändert. $Co(OH)_3$ wird durch wss. oder ammoniakalisches As_2O_3 stark reduziert, mit einer Lsg. von As_2O_3 in NaOH wird es gelbbraun und gibt beim Sieden eine intensiv dunkelblaue Lsg. von Kobaltsäure. — $Sn(OH)_4$ bleibt unverändert. $Sn(OH)_2$ reagiert mit alkalischem As_2O_3 nach: $3Sn(OH)_2 + As_2O_3 + 6KOH = 3K_2SnO_3 + As_2 + 6H_2O$; dabei entwickelt sich ein Geruch nach AsH_3; das As ist Sn-haltig. — CrO_3 wird von alkal. As_2O_3 in der Kälte sehr langsam, MnO_2 sofort reduziert, wss. As_2O_3 reduziert erst bei 50°. — PbO wird nicht angegriffen, PbO_2 desgl. von wss. oder ammoniakalischem As_2O_3, dagegen reagiert es mit einer Lsg. von As_2O_3 in NaOH nach: $PbO_2 + As_2O_3 = 2PbO + As_2O_5$. — Bi_2O_3 reagiert nicht, Bi_2O_5 nur mit einer Lsg. in NaOH nach: $Bi_2O_5 + As_2O_3 = Bi_2O_3 + As_2O_5$. — Cu_2OCl_2 reagiert mit wss. As_2O_3 nicht, mit ammoniakalischem wie $Cu(OH)_2$; mit einer Lsg. von As_2O_3 in NaOH gibt es eine blaue Flüssigkeit, die weit unter dem Siedepunkte nach: $2Cu_2OCl_2 + 4NaOH + As_2O_3 = As_2O_5 + 4NaCl + 2Cu_2O + 2H_2O$ zersetzt wird. — BiOCl wird nicht angegriffen. — $HgClNH_2$ wird von ammoniakalischem As_2O_3 reduziert; aus der Lsg. scheidet sich metallisches Hg aus. — Hg_2ClNH_2 wird ähnlich verändert, jedoch nur

teilweise. Reichard (*Ber.* **30**, (1897) 1913). Ueber das Verhalten des Natriummetaarsenits gegen Metallsalze s. bei diesem S. 532.

10. *Verhalten gegen organische Verbindungen.* — Arsentrioxyd, ebenso Arsenite und Arsenate bilden in Berührung mit faulenden tierischen Stoffen gasförmige Arsenverbindungen. Hamberg (*Chem. Ztg.* **1887**, 5), auch Bischoff (*Rep. anal. Chem.* **1883**, 310; *J. B.* **1883**, 1551); Giglioli (*Gazz. chim. ital.* **1881**, 249; *Ber.* **24**, (1881) 2295). Hierauf beruht der sog. „biologische" Nachweis des As von Gosio (*Riv. d'igiene e san. publ.* **1892**, 201, 261; **1893**, 831); wohl die schärfste Arsenprobe. Derselbe besteht darin, daß man gewisse Hyphomyceten, besonders Penicillium brevicaule, in der Nähe von auf As zu untersuchenden Substanzen wachsen läßt; bei Ggw. von As entwickelt sich ein äußerst charakteristischer Knoblauchgeruch. Literatur hierüber: Abba (*Centralbl. f. Bakteriol. u. Parasitenkunde* II, **4**, 806; *J. B.* **1898**, 476; *C.-B.* **1898**, II, 1281). — Morpurgo u. Brunner (*Oesterr. Chem. Ztg.* **1**, 167; *J. B.* **1898**, 475; *C.-B.* **1898**, II, 505): Nachweis in Teerfarbstoffen. — Scholtz (*Berlin. klin. Wochenschr.* **36**, 913; *J. B.* **1899**, 498; *C.-B.* **1899**, II, 1032). — Abel u. Buttenberg (*Z. Hygiene* **32**, 449; *C.-B.* **1900**, I, 428). — Marpmann (*Pharm. C.-H.* **41**, 666; *C.-B.* **1900**, II, 1187). — Galli-Valerio u. Strzyzowski (*Pharm. Post* **33**, (1900) 637, 649). — Maassen (*Arb. Kais. Ges.-Amt* **18**. 475; *C.-B.* **1902**, I, 1245). — Hausmann (*Beitr. Chem. Physiol. u. Pathol.* **5**, 397; *C.-B.* **1904**, I, 1536). — Rosenheim (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 138; *C.-B.* **1902**, II, 231): neben Se.

11. *Verschiedenes.* — As_2O_3 wird beim Filtrieren durch Tierkohle zum Teil zurückgehalten. Marshall u. Ryan (*Am. J. Pharm.* **75**, 251; *C.-B.* **1903**, II, 217). — As_2O_3 vermag beim Kristallisieren aus salzsauren, organische Farbstoffe enthaltenden Lsgg. einen Teil des Farbstoffs aufzunehmen. Scheurer-Kestner (*Répert. Chim. appl.* **1862**, 406) beobachtete bei Darst. von Kaliumarsenat tesserale, gelbbraune Oktaeder von As_2O_3 über ungefärbten Kristallen von Kaliumarsenat. Die Färbung wird durch Umkristallisieren aus HCl schwächer, verschwindet jedoch nicht. Beim Sublimieren tritt unter Abscheidung von Kohle Entfärbung ein. Aus mit Fernambukholz, Curcuma oder Indigschwefelsäure gefärbten salzsauren Lsgg. von As_2O_3 scheidet sich letzteres in roten, gelben oder blauen Kristallen ab, während die Mutterlauge fast farblos wird. Scheurer-Kestner,

X. *Weitere Verbindungen des As_2O_3.* 1. *Sulfate des dreiwertigen Arsens.* — Aus As_2O_3 und H_2SO_4 bzw. SO_3 entstehen die Verbb. As_2O_3,SO_3 — $3As_2O_3,4SO_3,H_2O$ — $As_2O_3,2SO_3$ — $As_2O_3,3SO_3$ — $As_2O_3,4SO_3$ — $As_2O_3,6SO_3$ — $As_2O_3,8SO_3$. Vgl. S. 485.

2. *Verbindungen mit Halogenalkalimetallen.* — Ein Anzahl wohlcharakterisierter Verbb. von den allgemeinen Formeln: $RXAs_2O_3$ — $R_2XAs_3O_5$ — $R_4XAs_3O_6$ — $RXAs_4O_6$($R = K,Rb,Cs,Na,NH_4$ — $X = Cl,Br,J$) leiten sich möglicherweise von Halogenarsenigen Säuren ab. Vgl. S. 500 und bei den Verbb. des As mit den verschiedenen Metallen, ferner S. 500, 502, 507. Hierher dürften vermutlich auch die beiden von Harms beschriebenen Verbb. S. 525 gehören.

3. *Derivate der Essigsäure, Oxalsäure und Weinsäure.* — Vgl. S. 512, 513, 526.

4. *Arsenosowolframate, -molybdate und ähnliche Verbb.* — Vgl. bei As und W, As und Mo, As und V.

		Thomson.	Thénard.	H. Davy.	Proust.	Mitscherlich.	Berzelius.	Richter.
2As	75.76	70.37	74.24	75	75.2	75.73	75.782	86.86
3O	24.24	29.63	25.76	25	24.8	24.27	24.218	13.14
As_2O_3	100.00	100.00	100.00	100	100.0	100.00	100.000	100.00

C. *Arsentrioxyd mit Arsenpentoxyd.* a) *Wasserfreie Verbindungen.* α) $2As_2O_3,As_2O_5$. — Vgl. III, 2, 444. — 1) Leitet man Cl über As_2O_3, solange bei mäßiger Wärme Dämpfe von $AsCl_3$ auftreten und bis der Rückstand zu einem klaren Glase geschmolzen ist, so beträgt das Gewicht dieses Rückstandes 88 bis 89 % des angewandten As_2O_3 (ber. für $11As_2O_3 + 12Cl = 4AsCl_3 + 3(2As_2O_3,As_2O_5) = 86.2$ Rückstand). Er zerspringt beim Erkalten, wobei Stücke fortgeschleudert werden und die Retorte reißt. — Anfangs durchsichtig, wird er nach einigen Tagen trübe, ebenso beim Uebergießen mit W., wodurch eine Lsg. erhalten wird, die As_2O_3, H_3AsO_4 und etwa 0.5 % Cl enthält. — 2) H_3AsO_4 läßt sich mit zwei, nicht mit einem Mol. As_2O_3 zu einem klaren Glase zusammenschmelzen, doch zersetzt sich die erzeugte Verbindung schon bei einer wenig über dem Verdampfungspunkt des As_2O_3

liegenden Temp. Das nach 1) erhaltene Prod. enthielt 62.38 und 63.02 As_2O_3; ber. 63.26. Nach 2) wurden Produkte mit 55.3 bis 66.63 As_2O_3 erhalten. BLOXAM (*J. Chem. Soc.* [2] **3**, 62; *J. B.* **1865**, 227).

β) As_2O_4 (*Arsentetroxyd*). — Aus einem molekularen Gemisch von As_2O_3 und As_2O_5 verflüchtigt sich bei 350° kein As_2O_3, obwohl dasselbe für sich allein bereits bei 200° sublimiert. Verwendet man einen Ueberschuß an As_2O_3, so verflüchtigt sich so viel desselben, daß das Verhältnis As_2O_3 : As_2O_5 wieder 1 : 1 beträgt. Benutzt man umgekehrt einen Ueberschuß von As_2O_5, so verliert dies so lange O, bis sich wieder das Verhältnis 1 : 1 eingestellt hat. Demgemäß geht auch As_2O_5 beim Glühen für sich allein in As_2O_4 über. — Bildet nach dem Erstarren eine durchsichtige, glasartige M., die im Exsikkator, schneller an der Luft, nach einigen Stunden undurchsichtig wird. Wl. in W., daraus z. T. durch A. wieder fällbar; leichter lösl. in Alkalikarbonat oder HCl, am besten in NaOH oder KOH. Ist vermutlich ein gemischtes Anhydrid der hypothetischen arsenigen Säure und der Metaarsensäure: $O\overset{III}{As} - O - \overset{V}{As}O_2$. HERBST (*Inaug.-Dissert., Bern* **1894**).

		HERBST. 1. Aus mol. Mengen.	2. Mit Uebersch. v. As_2O_3	3. Mit Uebersch. v. As_2O_5
As	70.09	69.05 bis 70.76	70.09 bis 70.63	69.73 bis 70.63
O	29.91	30.95 bis 29.24	29.91 bis 29.37	30.27 bis 29.37
As_2O_4	100.00	100.00	100.00	100.00

b) *Wasserhaltige Verbindungen von As_2O_3 und As_2O_5.* — Erwärmt man 100 g fein gepulvertes As_2O_3 mit 25 bis 30 ccm konz. HNO_3 bis zur reichlichen Entw. roter Dämpfe, so gesteht die Mischung zu einer festen M., die aus mikroskopischen Nadeln der Verbindung $3As_2O_3,2As_2O_5,3H_2O$ besteht. Statt dieser Verbindung bilden sich Nadeln von As_2O_3,As_2O_5,xH_2O, wenn ein Ueberschuß von H_3AsO_4, dagegen größere, rechtwinklige Blättchen der Verbindung $2As_2O_3,As_2O_5,xH_2O$, wenn überschüssiges As_2O_3 vorhanden ist. Diese Verbindungen werden sämtlich durch W. unter Abscheidung von As_2O_3 zerlegt. JOLY (*Compt. rend.* **100**, (1886) 1223).

Die wss. Lsg. von H_3AsO_4 löst As_2O_3 bei Siedehitze und scheidet das Gelöste beim Erkalten und Stehen größtenteils wieder ab, so daß nach 23 Tagen auf 100 T. Arsensäurelsg. nur 1.8 bis 1.9 T. As_2O_3 gelöst bleiben, einerlei welche Konzentration die Arsensäurelsg. zeigen mag. BACALOGIO (*J. prakt. Chem.* **83**, 111; *J. B.* **1861**, 263).

D. *Arsenpentoxyd.* As_2O_5. *Arsensäureanhydrid. Arseniksäure.* — Bildungswärme (As_2,O_5) 219.38 Kal. THOMSEN (*Thermochem. Unters.* **2**, 236). — Oxydationswärme: $As_2O_3 + O_2 = As_2O_5 + 32.355$ Kal., THOMSEN; 32.4 Kal. BERTHELOT (*Compt. rend.* **84**, (1877) 1408). Neutralisationswärme vgl. S. 458.

I. *Darstellung.* — Durch Erhitzen sämtlicher Hydrate der Arsensäure; vgl. S. 456. KOPP.

II. *Eigenschaften.* — Fest, farblos. Nach dem Schmelzen (vgl. unten) durchsichtig und glasig; nach längerem Aufbewahren, oder wenn weniger stark erhitzt wurde, weiß und undurchsichtig. — D. 3.391 BERGMAN, 3.729 HERAPATH, 4.25 FILHOL (*Ann. Chim. Phys.* [3] **21**, (1847) 415), 4.3 AUGER (*Compt. rend.* **134**, (1902) 1059); nach schwachem Glühen 3.7342 KARSTEN. — Rötet Lackmus stark. Anfangs beinahe geschmacklos, schmeckt dann sehr scharf und sauer; höchst giftig. Bringt auf der Haut Geschwüre und Blasen hervor, die indes gut heilen. KOPP; wirkt auf Pflanzen bei gleicher Menge und Verdünnung giftiger als As_2O_3. FILHOL (*J. Pharm.* [3] **14**, 401; *J. B.* **1847** u. **1848**, 822). — Zerfällt bei Rotglut ohne zu schmelzen in O und verdampfendes As_2O_3; nur wenn man eine große Menge rasch zum Rotglühen erhitzt, gelingt es während dieser Zersetzung einen Teil zu einem weißgelben Kuchen zu schmelzen. KOPP (*Ann. Chim. Phys.* [3] **48**, 106; *J. B.* **1856**, 385). Zersetzt sich schon vor dem Schmelzen in As_2O_3

und O; ein geschmolzenes Prod. enthält mindestens 50 % Sauerstoff. AUGER; auch SZARVASY u. MESSINGER (*Ber.* **30**, (1897) 1344). — BUCHOLZ u. RICHTER fanden As_2O_5 bei Glühhitze, vielleicht wegen eines Gehaltes an Alkali schmelzbar, der nach KOPP das Schmelzen sehr begünstigt. (Vgl. bei Ca, β.) — Läßt sich mit MnO_2 unter Entw. von O zu einer violetten M. zusammenschmelzen. — H, C, P, S, K, Na, Mn, Sb, Bi, Zn, Sn, Pb, Fe, Co, Cu und As selbst entziehen bei höherer Temp. entweder allen O oder verwandeln in As_2O_3. Hg und Ag zersetzen es nur bei sehr hoher Temp., Au und Pt gar nicht. Die Reduktion ist bei Anwendung von K und Na, GAY-LUSSAC u. THÉNARD, von Fe, SCHEELE, und von Zn, BERZELIUS, mit Feuererscheinung verbunden. — Absorbiert H_2S unter B. von As_2S_5 und Wasser. A. VOGEL. Verhalten der wss. Lsg. gegen H_2S s. S. 459. — Ueber die Reaktion $SO_2 + O = SO_3$ bei Gegenwart von As_2O_5: BERL (*Z. angew. Chem.* **18**, 252; *Z. anorg. Chem.* **44**, 267; *C.-B.* **1905**, I, 1056). — $Na_2S_2O_3$ gibt beim Schmelzen mit As_2O_5 feurigrotes As_2S_2 und darüber gelbes As_2S_3. FAKTOR (*Pharm. Post* **38**, 527; *C.-B.* **1905**, II, 1219). — Bräunt sich beim Verreiben mit KJ und bildet beim Erwärmen der Mischung unter Entweichen von Joddampf $KAsO_3$ und As_2O_3 nach: $3As_2O_5 + 4KJ = 4KAsO_3 + As_2O_3 + 4J$. Entsprechend wirkt KBr. Alkalichloride werden nicht zersetzt, wohl aber die Chloride der Erdalkalimetalle. SCHÖNBEIN (*Pogg.* **78**, 514; *J. B.* **1849**, 252). Beim Glühen in O wird ein Gemenge von As_2O_5 und Alkalichlorid lebhaft zersetzt. SCHULZE (*J. prakt. Chem.* [2] **21**, 437; *J. B.* **1880**, 232). — Absorbiert trocknes HCl reichlich, wird feucht, entwickelt Cl und zerfließt zu $AsCl_3$, über dem sich mit $AsCl_3$ gesättigte wss. HCl sammelt. Auch bei —20° wird kein $AsCl_5$ gebildet (vgl. $AsCl_3$). MAYRHOFER (*Ann.* **158**, (1871) 330). Verhalten der wss. Arsensäure gegen HCl s. S. 460). — PCl_3 wirkt selbst bei 200° nicht ein, MICHAELIS (*Jenaische Z.* **6**, 239); PCl_5 reagiert nach: $As_2O_5 + 5PCl_5 = 2AsCl_3 + 5POCl_3 + 4Cl$. HURTZIG u. GEUTHER.

		THOMSON.	PROUST.	MITSCHERLICH.	BERZELIUS.	THENARD.
2As	65.22	65.62	65	65.04	65.283	65.4
5O	34.78	34.38	35	34.96	34.717	34.6
As_2O_5	100.00	100.00	100	100.00	100.000	100.0

E. *Hydrate des As_2O_5. Arsensäuren.* — *Uebersicht:* I. Bildung, S. 455. — II. Darstellung, S. 456. — III. Eigenschaften, S. 456. — IV. Wäßrige Lösung, S. 457. — V. Charakter der Arsensäure, S. 457. — VI. Reaktionen der wäßrigen Lösung der Arsensäure, S. 458. — VII. Arsenate, S. 461. — VIII. Weitere Verbindungen des As_2O_5, S. 463. —

I. *Bildung.* — 1) As und As_2O_3 werden durch Oxydationsmittel in Arsensäure übergeführt. a) Durch Sauerstoff. Trockenes As_2O_3 absorbiert O weder in der Kälte noch bei 48stündigem Erhitzen in mit O gefüllten zugeschmolzenen Röhren. Auch die wss. Lsg. von As_2O_3 nimmt selbst bei Gegenwart von HCl in zwei Monaten keine merkliche Menge O auf. Erhitzt man die Lsg. auf 100°, so erfolgt langsame Sauerstoffaufnahme, welche in der wss. Lsg. nach 48 Stunden $^1/_{16}$, in der chlorwasserstoffsauren Lsg. nach 20 Stunden $^1/_{10}$ der zur vollständigen Oxydation erforderlichen Menge beträgt. Ein in die kalte chlorwasserstoffsaure Lsg. von As_2O_3 getauchtes Platinblech bewirkt, daß in der Kälte in zwei Monaten $^1/_7$ bis $^1/_5$, bei 100° in 20 Stunden nahezu die ganze zur Oxydation erforderliche Menge O aufgenommen wird. — b) Durch HNO_3, THOMSON (*Ann. Phil.* **4**, (1814) 171; *Schw.* **17**, (1816) 422). — c) Durch Königswasser, SCHEELE. Ist das Gemisch von HCl und HNO_3 so verdünnt, daß es kein Cl entwickelt, so greift es das As erst beim Erwärmen oder bei Zusatz von NO_2 an. MILLON. — d) Durch Chlorwasser, BERGMAN, Brom, BALARD, und Jod, SIMON (*Repert.* **65**, 198). — e) Durch H_2CrO_4 oder $HMnO_4$ in saurer Lsg. KESSLER *Pogg.* **95**, (1855) 205). — f) Durch HClO. BALARD. As bildet in gasförmiger oder wss. HClO Arsensäure, freies Cl und $AsCl_3$, As_2O_3 in wss. HClO Arsensäure und freies Cl. BALARD. — g) Durch $KClO_3$ und HCl. Die B. von Arsensäure verhindert, daß beim Erhitzen von As_2O_3 mit HCl und $KClO_3$ (ebenso auch mit Königswasser, oder nach dem Einleiten von Cl in die salzsaure Lsg.) As als $AsCl_3$ entweicht. H. ROSE (*Pogg.* **105**, (1858) 572). S. bei $AsCl_3$. — h) Durch $AuCl_3$ oder Natriumgoldchlorid. SCHNEIDER (*Pogg.* **85**,

(1852) 433). — 2. $AsCl_3$ wird bei Ggw. von W. durch Cl, KAISER, durch H_2CrO_4, WALLACE; As_2S_3 wird durch Br, DE KONINCK, in H_3AsO_4 übergeführt.

II. *Darstellung.* — 1. Man kocht 4 T. As_2O_3 mit 1 T. HCl, D. 1.2, und 12 T. HNO_3, D. 1.25, verdampft und erhitzt den Rückstand auf sehr schwache Rotglut. BUCHOLZ (*Schw.* **9**, (1813) 397). — 2. Man trägt As_2O_3 bis zur Sättigung in kochende HCl ein, oxydiert die heiße Lsg. vollständig mit Cl, destilliert den größeren Teil der HCl ab und dampft zur Kristallisation ein. GIRARDIN (*J. Pharm.* [3] **46**, 269; *J. B.* **1864**, 813). WAGNER (*Wagner's Jahresb.* **1876**, 569) fügt Br zu in W. verteiltem As_2O_3 und gewinnt HBr durch Abdestillieren. — 3. Zur fabrikmäßigen Darstellung von Arsensäure läßt man auf 400 kg gepulvertes As_2O_3 langsam 300 kg HNO_3, D. 1.35, fließen. Bei der fast sogleich eintretenden Rk. steigt die Temperatur bis zum lebhaften Kochen, es werden große Mengen von Nitrose entwickelt, die man mit Hilfe von Luft und W. wieder zu verd. HNO_3 verdichten kann. Nach 24 bis 36 Stunden hat die Flüssigkeit sich geklärt und die Konsistenz der konz. H_2SO_4 angenommen; sie wird abgezogen und noch warm durch Zusatz von 0.67 bis 1 Tausendstel an starker HNO_3 von einem kleinen Gehalt an As_2O_3 befreit. Die so erhaltene flüssige Arsensäure gesteht, wenn sie bei einer 15° nicht übersteigenden Temp. aufbewahrt wird, zu Kristallen von $2H_3AsO_4,H_2O$. (Vgl. unten). KOPP (*Ann. Chim. Phys.* [3] **48**, 106; *J. B.* **1856**, 385).

III. *Eigenschaften.* a) *Allgemeines.* — Arsensäure kristallisiert aus der wss. Lsg., wie zuerst BUCHOLZ (*Schw.* **39**, (1823) 397) und MITSCHERLICH beobachteten, und zwar unter 15° als $2H_3AsO_4,H_2O$, bei höherer Temp. oder durch Entwässern dieser Kristalle werden die wasserärmeren Verbindungen

α. $3H_2O,2As_2O_5$. β. $H_2O,As_2O_5[HAsO_3]$. γ. $2H_2O,As_2O_5[H_4As_2O_7]$. δ. $3H_2O,As_2O_5[H_3AsO_4]$

erhalten. Da die wasserärmeren Verbindungen nicht wie die aus der Orthophosphorsäure hervorgehenden, eigentümliche Salze bilden, so sind sie nicht als Meta- und Pyroarsensäure zu bezeichnen. GRAHAM. Vgl. S. 461. — AUGER (*Compt. rend.* **134**, (1902) 1059) konnte die von KOPP beschriebenen Hydrate β), γ) und δ) nicht erhalten, sondern nur $2H_3AsO_4,H_2O$ und $3H_2O,2As_2O_5$.

b) *Spezielles.* α) $3H_2O,2As_2O_5$. — Bleibt beim Trocknen von δ) bei 110° oder von ε) im luftleeren Raum als weiße, pulvrige Masse zurück. JOLY (*Compt. rend.* **101**, (1886) 1262).

β) H_2O,As_2O_5. [$HAsO_3$]. — Erhitzt man eine sehr konz. Lsg. von Arsensäure längere Zeit auf 200°, dann langsam auf 206°, so wird sie unter heftiger Entwicklung von Wasserdampf teigig und scheidet diese Verbindung als weiße, perlglänzende M. aus, 7.3% H_2O enthaltend (ber. 7.26). Löst sich unter Wärmeentwicklung langsam in kaltem, leicht in heißem Wasser. KOPP.

γ) $2H_2O,As_2O_5$. [$H_4As_2O_7$]. — Verdampft man die wss. Lsg. bei 140° bis 180°, so erscheinen harte, glänzende, in W. unter Temperaturerhöhung leicht lösliche Kristalle, die 13.5% H_2O enthalten (ber. 13.53). KOPP.

δ) $3H_2O,As_2O_5$. [H_3AsO_4]. — Die wss. Lsg. läßt bei hinreichend lange fortgesetztem Erhitzen im Wasserbade einen Rückstand vom spez. Gew. 2.2 von der Zusammensetzung H_3AsO_4 — Die Kristalle von ε) schmelzen beim Erhitzen auf 100° zu einer Flüssigkeit, welche beim Stehen und reichlicher beim Erkalten die Verbindung δ) als dicken, aus kleinen Nadeln bestehenden Bodensatz abscheidet. Enthält nach dem Pressen zwischen Papier etwa 19% H_2O (ber. 19.0). Verliert bei 110° die Hälfte ihres Wassers. Vgl. α). — In W. …rkliche Temperaturveränderung leicht lösl. KOPP.

…$_2O,As_2O_5,H_2O$. [$2H_3As$… Kristallisiert bei Darstellung der …e im großen aus der … te… …ren. rhombischen

Tafeln oder Säulen, die zerfließlich und in W. unter starker Wärmeabsorption ll. sind. Im kleinen erhält man diese Kristalle, indem man δ) in weniger als dem halben Vol. W. löst und diese Lsg. mit ebensoviel der bei der Darst. verbliebenen Mutterlauge vermischt. KOPP. — Scheidet sich bei Winterkälte freiwillig aus einer sirupdicken Lsg. aus, deren Wassergehalt genau dem dieser Kristalle entspricht, aus verd. Lsg. jedoch nur in Berührung mit einem Kristall. — Isomorph mit $4H_2O,P_2O_5$, da ein Kristall dieser Säure eine genügend konzentrierte Arsensäurelsg. zum Kristallisieren bringt, anderseits Kristalle von ε) die Kristallisation dieses Hydrates der H_3PO_4 einleiten. JOLY (*Compt. rend.* **100**, (1886) 450; **101**, (1886) 1262). — Schmilzt und erstarrt zwischen 35.5 und 36°. Enthält 24% H_2O (ber. 23.8). KOPP (*Ann. Chim. Phys.* [3] **48**, 106; *J. B.* **1856**, 385). — Zerfällt im trocknen Vakuum in pulvriges, weißes Hydrat α); aus der beim Erhitzen in verschlossenen Gefäßen erhaltenen Schmelze kristallisiert δ), wobei die Mutterlauge auf 1 Mol. Arsensäure 4.08 Mol., nach einem Jahre 5 Mol. W. enthält. JOLY. — Nach AUGER (*Compt. rend.* **134**, (1902) 1059) genügt schon eine Temp. von 180 bis 200°, um die Hydrate völlig zu entwässern. Bei zu hoher Temp. würde Zersetzung eintreten.

IV. *Wässrige Lösung.* — Wasserfreie H_3AsO_4 kann tagelang feuchter Luft ausgesetzt bleiben, ohne sich erkennbar zu verändern, zerfließt aber endlich. KOPP. Nach BUCHOLZ zerfließt Arsensäure langsam an der Luft, löst sich langsam in 6 T. kaltem, rascher in 2 T. heißem W.; der beim Abdampfen der Lsg. bleibende Rückstand ist sirupartig, endlich terpentinartig und setzt kleine Kristalle ab. Die möglichst konz. Lsg. hat nach VOGEL (*Kastn. Arch.* **9**, 319) ein spez. Gew. von 2.550; sie enthält auf 100 T. Säure 40.5 W., bleibt bei —26° flüssig und zieht an der Luft Feuchtigkeit an, wodurch ihr spez. Gew. auf 1.935 sinkt.

Spez. Gew. wässriger Arsensäure bei 15°.
Nach KOPP's Versuchen von GERLACH (*Z. anal. Chem.* **27**, (1888) 316) berechnet.

Proz.	As_2O_5	H_3AsO_4	Proz.	As_2O_5	H_3AsO_4	Proz.	H_3AsO_4
2	1.016	1.013	38	1.411	1.309	74	1.851
4	1.031	1.026	40	1.441	1.331	76	1.897
6	1.048	1.039	42	1.475	1.353	78	1.946
8	1.065	1.052	44	1.509	1.376	80	1.995
10	1.083	1.066	46	1.545	1.400	82	2.045
12	1.102	1.081	48	1.582	1.425	84	2.095
14	1.121	1.096	50	1.620	1.450	86	2.149
16	1.140	1.111	52	1.663	1.478	88	2.207
18	1.160	1.126	54	1.706	1.505	90	2.265
20	1.180	1.142	56	1.752	1.534	91	2.295
22	1.203	1.158	58	1.801	1.564		
24	1.226	1.175	60	1.850	1.594		
26	1.249	1.192	62	1.910	1.626		
28	1.274	1.210	64	1.970	1.659		
30	1.298	1.228	66	2.030	1.693		
32	1.325	1.248	68	2.090	1.730		
34	1.352	1.267	70	2.150	1.767		
36	1.381	1.288	72		1.809		

Siehe auch SCHIFF (*Ann.* **113**, (1860) 193), GERLACH (*Z. anal. Chem.* **8**, (1869) 267). — VOGEL's oben erwähnte Angabe, die möglichst konz. wss. Lsg. enthalte bei 2.55 spez. Gew. auf 100 As_2O_5 40.5 W. (also 71.17% As_2O_5), stimmt nicht mit obiger Tabelle.

V. *Charakter der Arsensäure.* — Die Leitfähigkeit von H_3AsO_4 in wss. Lsg. beträgt nach WALDEN (*Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 56):

v	8	16	32	64	128	256	512	1024
μ	68.4	89.4	117.4	150.2	188.4	228.0	264.2	290.3

Für die drei Natriumarsenate und für KH_2AsO_4 ermittelte WALDEN (*a. a. O.*) die folgenden Werte:

	v	32	64	128	256	512	1024
NaH_2AsO_4	μ	67.6	70.6	73.2	75.4	77.4	78.6
	$\frac{10^2 \Delta 1}{1}$		4.44	3.18	3.01	2.65	1.55
KH_2AsO_4	μ	87.8	91.3	93.8	96.0	97.9	99.4
	$\frac{10^2 \Delta 1}{1}$		3.99	2.74	2.35	1.98	1.53
$^1/_2Na_2HAsO_4$	μ	79	84.7	88.8	92.0	94.4	95.6
	$\frac{10^2 \Delta 1}{1}$		7.22	4.84	3.61	2.61	1.59
$^1/_3Na_3AsO_4$	μ	94.7	105.5	113.7	118.5	119.3	118.4
	$\frac{10^2 \Delta 1}{1}$		11.5	7.77	4.22	0.675	—

Das Mononatrium- und Kaliumarsenat verhält sich wie das beständige Salz einer einbasischen, das Na_2HAsO_4 wie dasjenige einer zweibasischen Säure, während Na_3AsO_4 bei progressiver Verdünnung schnell zerfällt; die drei Salze verhalten sich also wie die drei entsprechenden Phosphate und die drei ersetzbaren H-Atome der H_3AsO_4 sind nicht gleichwertig, sondern nehmen sämtlich eine verschiedene Stellung zum As-Atom ein; die zwei zuerst substituierbaren sind gleichsam die eigentlichen Säurewasserstoffe, während das dritte sich analog einem für gewöhnlich durch Metall nicht substituierbaren H-Atom eines Alkohols verhält. — Aehnliche Schlüsse lassen sich auch aus den Wärmetönungen bei der progressiven Neutralisation der H_3AsO_4 durch NaOH ziehen, (15.00 Kal. für das erste, 12.60 für das zweite, 8.30 Kal. für das dritte Mol. NaOH). Thomsen (*Thermochem. Unters.* **1**, 305). — Auch das Verhalten der verschieden gesättigten Arsenate gegen Indikatoren zeigt dies: das Monosalz gibt eine stark saure, das Disalz bereits eine schwach alkal. Rk. Walden. Gegen Methylorange ist H_3AsO_4 nach Zusatz von 1 Mol. KOH oder $^1/_2$ Mol. $Ba(OH)_2$ neutral, gegen Phenolphtalein sind zur Neutralisierung 2 Mol. KOH oder 1 Mol. $Ba(OH)_2$ erforderlich. Astruc u. Tarbouriech (*Compt. rend.* **133**, (1901) 36). (Vgl. bei den einzelnen Salzen.)

Für das durch Erhitzen von KH_2AsO_4 erhaltene sog. Metaarsenat, $KAsO_3$, und das aus Na_2HAsO_4 erhaltene sog. Pyroarsenat, $Na_4As_2O_7$, findet Walden (*a. a. O.*) die folgenden Werte:

$KAsO_3$:

v	32	64	128	256	512	1024
μ	87.8	91.3	93.8	96	97.6	99.4;

Diese Zahlen sind also identisch mit den für KH_2AsO_4 gefundenen, d. h. es verläuft die Rk.: $KAsO_3 + H_2O = KH_2AsO_4$. —

$^1/_4Na_4As_2O_7$:

v	32	64	128	256	512	1024
μ	79	84.6	88.8	92.0	94.4	95.5;

Diese Zahlen sind identisch mit den für $^1/_2Na_2HAsO_4$ gefundenen. Es verläuft also hier die Rk.: $Na_4As_2O_7 + H_2O = 2Na_2HAsO_4$, woraus zu folgern ist, daß eine Meta- und Pyroarsensäure nicht in wss. Lsg. existieren. Walden.

Die Dampfdruckerniedrigung einer wss. Lsg. ist etwa halb so groß wie die der Schwefelsäure. Tammann (*Mém. Acad. Petersb.* [7] **35**, (1887) Nr. 9; *J. B.* **1888**, 186). — Innere Reibung einer $^1/_1$ bis $^1/_8$n. Lsg. von H_3AsO_4 1.2707 bez. auf W. = 1. Reyher (*Z. physik. Chem.* **2**, 744; *J. B.* **1888**, 225).

VI. *Reaktionen der wässrigen Lösung der Arsensäure.* α) *Verhalten bei der Elektrolyse.* — Die wss. Lsg. von H_3AsO_4 scheidet im Kreise der Volta'schen Säule rasch am negativen Pol As (und AsH_3?), am positiven Pol O ab. Bischof. Ueber Reduktion von H_3AsO_4 durch Wechselstrom: Brochet u. Petit (*Z. Elektrochem.* **11**, 441; *Ann. Chim. Phys.* [8] **5**, 307; *C.-B.* **1905**, II, 424). — Quantita-

tive elektrolytische Reduktion ist nach CHAPMAN u. LAW (*Analyst* **31**, 3; *C.-B.* **1906**, Ia, 784) nicht möglich, weil immer etwas AsO_4''' zur Anode wandert und der elektrolytischen Reduktion entgeht.

β) *Mit P-Verbindungen.* — Unter PH_3 bedeckt sich die Lsg. schnell mit einem kupferfarbenen Ueberzuge, wahrscheinlich von Arsenphosphid. (Vgl. S. 509) GRAHAM. — NaH_2PO_2 fällt aus der stark chlorwasserstoffsauren Lsg. beim Erwärmen braunes pulvriges As, besonders leicht bei Zusatz von KJ. THIELE (*Ann.* **265**, (1891) 55).

γ) *Mit Schwefel.* — Die saure wäßrige Lösung verändert sich mit S nicht. VORTMANN u. PADBERG (*Ber.* **22**, (1889) 2642).

δ) *Mit Schwefelwasserstoff.* — H_2S trübt die wäßrige Lösung um so schneller, je konzentrierter sie ist. Hierbei wird die Arsensäure *entweder* als As_2S_5 gefällt, BERZELIUS, BUNSEN, *oder* bei anderen Verhältnissen unter Abscheidung von S zu As_2O_3 reduziert und hierauf als As_2S_3 gefällt. WACKENRODER; LUDWIG (*Arch. Pharm.* [2] **97**, (1859) 32); ROSE. — Der B. dieser letzteren Prodd. geht die B. von Sulfoxyarsensäure voraus. MC CAY (*Z. anal. Chem.* **27**, (1888) 632).

Bedingungen, unter welchen As_2S_5 rein oder mit As_2S_3 untermischt ausfällt. — Leitet man durch die auf einem Wasserbade heiß gehaltene, freie HCl enthaltende wss. Lsg. längere Zeit einen kräftigen Strom von H_2S und setzt dieses Einleiten während des Erkaltens fort, so fällt das As vollständig als As_2S_5 nieder. BUNSEN (*Ann.* **192**, (1878) 319 u. 323). — Die An- oder Abwesenheit von HCl, NH_4-Salzen oder Alkalichlorid verändert das Verhalten der Arsensäure gegen einen lebhaften Strom von H_2S; Veränderungen der Temp. sind weniger bedeutsam: α) In kalter, wss., HCl-freier Lsg. bringt ein nicht zu langsamer Strom von H_2S nach 5 bis 15 Minuten Opalisieren, dann milchige Trübung hervor infolge der B. von kolloidalem As_2S_5, welches sich nach Zusatz von SS. oder Salzen in Flocken absetzt. Nach mehrstündigem Einleiten läßt die orangegelbe Farbe des Nd. einen Gehalt an As_2S_3 erkennen, der nach 12- bis 48-stündigem Einleiten von H_2S bei zwischen 4 und 80° liegenden Tempp. 13.5 bis 15% beträgt. Eine ganz vollständige Fällung der Arsensäure wird bei Abwesenheit von freier HCl nicht erreicht. — β) In mit NH_4Cl versetzter, sonst HCl-freier wss. Arsensäure ist die Fällung durch H_2S weniger vollständig als bei α). Leitet man bei 17° H_2S ein, klärt die Lsg. durch Erwärmen auf 70° und behandelt bis zum Erkalten mit H_2S, so enthält der Nd. 21.2% As_2S_3; beträgt die Temp. von vornherein 70°, so enthält er 50.5% As_2S_3. — γ) Aus der stark chlorwasserstoffsauren Lsg. wird auch bei 17° durch rasch eingeleiteten H_2S nur As_2S_5 gefällt; die Fällung ist vollständig, wenn man zuletzt auf 70° erwärmt. Ebenso, wenn außerdem NH_4NO_3 zugegen ist. Ist zu wenig HCl vorhanden, so schützt das NH_4NO_3 nicht vor der Entstehung kleiner Mengen von As_2S_3. — δ) Aus der stark chlorwasserstoffsauren Lsg. des Kaliumarsenats wird bei 60° das As vollständig als As_2S_5 gefällt, in der Kälte bleibt ein Teil des As in Lsg. BRAUNER u. TOMITSCHEK (*Monatsh.* 8, (1887) 612). — Auch wenn man stark chlorwasserstoffsaure Arsensäurelsgg. mit H_2S übersättigt und die Mischung in einer geschlossenen Flasche im Wasserbade eine Stunde erhitzt, wird As_2S_5 erhalten. MC CAY (*Chem. Ztg. Rep.* **1886**, 270).

Bedingungen, unter welchen nur As_2S_3 (und S) ausfällt. — Leitet man durch die (kalte) wss. Lsg. von H_3AsO_4, ROSE, durch die mit HCl angesäuerte Lsg. von Na_2HAsO_4, A. FUCHS, kurze Zeit einen (langsamen, FUCHS) Strom H_2S, so wird die Flüssigkeit durch sich ausscheidenden S (der etwas As_2S_3 enthält, FUCHS) milchig und enthält neben viel unveränderter Arsensäure arsenige Säure. Aus dieser Lsg. scheidet schnell und kurze Zeit eingeleiteter H_2S (mit etwas S gemengtes, FUCHS) As_2S_3 ab, hierauf trübt sie sich aufs neue durch Abscheidung von S, so daß man durch geeignetes Einleiten von H_2S abwechselnd S und As_2S_3 fällen kann. Auch scheidet die Lsg. Silberarsenit ab, wenn man nach dem Abfiltrieren des S mit NH_3 übersättigt, $AgNO_3$ zufügt, das niederfallende Ag_2S abfiltriert und das Filtrat vorsichtig mit HNO_3 neutralisiert. ROSE (*Pogg.* **107**, (1859) 186). FUCHS (*Z. anal. Chem.* **1**, (1862) 189). Auch wenn die Arsensäurelsg. soviel HCl und KCl enthält, daß sie bei einem starken H_2S-Strom As_2S_5 liefern würde, bringt bei 70° *langsam* eingeleiteter H_2S nach einiger Zeit

eine weiße Trübung, dann eine Abscheidung von Krusten von orangerotem As_2S_3 hervor, der eine hellgelbe, durch fein verteiltes As_2S_5 bedingte Trübung folgt. Ein von As_2S_5 freies As_2S_3 wird in dieser Weise nicht erhalten. BRAUNER u. TOMITSCHEK. (Vgl. auch THIELE, *a. a. O.*, S. 65.) Hierbei wird neben etwas As_2S_5 Sulfoxyarsensäure erzeugt, die besonders in der Wärme in As_2O_3 zerfällt. $As_2O_3S_2 = As_2O_3 + 2S$. Mc CAY (*Z. anal. Chem.* 27, (1888) 632). Ueber Bildung von $H_3AsO_3S_2$ besonders Mc CAY (*Z. anorg. Chem.* 29, (1902) 46; *J. Am. Chem. Soc.* 24, 661; *C.-B.* 1902, II, 559).

ε) *Mit Schwefeldioxyd.* — SO_2 reduziert Arsensäure in der Kälte und rascher beim Erhitzen zu As_2O_3, das aus der mit SO_2 gesättigten wss. Lsg. von Arsensäure in großen Oktaedern kristallisiert. WÖHLER (*Ann.* 30, (1839) 224). Falls man die chlorwasserstoffsaure Lsg. eines Arsenates anwendet, ist zur vollständigen Reduktion anhaltendes Kochen erforderlich, wobei viel As als $AsCl_3$ verdampft. BUNSEN (*Ann.* 192, (1878) 321). Die Reduktion von H_3AsO_4 durch SO_2 ist in ähnlicher Weise von der Konzentration der vorhandenen HCl abhängig, wie die Fällung von As_2S_5 durch H_2S in HCl-saurer Lsg. — Vgl. As_2S_5. — USHER u. TRAVERS. Die HCl-freie wss. Lsg. wird bei 60° durch SO_2 in 20 Stunden vollständig zu As_2O_3 reduziert. BRAUNER u. TOMITSCHEK (*Monatsh.* 8, (1887) 613). Im verschlossenen Gefäße bei Wasserbadhitze wird mit H_2SO_4 angesäuerte Arsensäure durch SO_2 in einer Stunde völlig reduziert. Mc CAY (*Chem. Ztg.* 1885, 469). —

ζ) *Mit Thiosulfaten.* — $Na_2S_2O_3$ fällt langsam in der Kälte, schnell in der Wärme aus wss. Lsgg. von Arsensäure As_2S_5. HIMLY (*Ann.* 43, (1842) 150). Die Fällung als Sulfid ist vollständig, im Filtrat findet sich viel $H_2S_5O_6$, keine oder wenig H_2SO_4. VORTMANN (*Ber.* 22, (1889) 1520). Ebenso lassen die Arsenate mit $Na_2S_2O_3$ gekocht, auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure As_2S_5 fallen. HIMLY. Vgl. As_2S_3.

η) *Mit Halogenverbindungen.* — KJ wird beim Erwärmen mit wss. Arsensäure unter Freiwerden von J ziemlich lebhaft zersetzt. SCHÖNBEIN. Die vollständige Reduktion der Arsensäure zu As_2O_3 gelingt durch Erwärmen mit KJ und HCl nicht. BUNSEN (*Ann.* 192, (1878) 322). Kocht man K_2HAsO_4 mit KJ und mäßig verd. H_2SO_4, so werden J und As_2O_3 gebildet; KCl und KBr statt des KJ angewandt, reduzieren nicht erheblich, doch verdampft bei starker Konz. etwas $AsCl_3$. GOOCH u. BROWNING (*Z. anal. Chem.* 30, (1891) 60). — Vgl. Bd. I, 2 bei den Halogenen.

Rauchende HCl bildet beim Erhitzen mit wss. Arsensäure selbst bei Ggw. von konz. H_2SO_4 kein $AsCl_3$, oder doch erst bei längerem Kochen eine kleine Menge, die neben freiem Cl in das Destillat übergeht. ROSE (*Pogg.* 105, (1858) 573). Enthält die Mischung von H_3AsO_4, HCl und W. auf 1 T HCl, D. 1.12, mehr als 1 T. W., so destilliert kein, bei weniger W. destillieren Spuren As über. FRESENIUS u. SOUCHAY (*Z. anal. Chem.* 1, (1862) 449). Aus arsensäurehaltiger, rauchender HCl geht von Anfang der Destillation bis zu Ende viel As über, aus HCl, D. 1.1, destillieren nur Spuren. MAYRHOFER (*Ann.* 158, (1871) 329). — Die beim Kochen von H_3AsO_4 mit HCl stattfindende Verflüchtigung des As ist nur zurückzuführen auf Reduktion derselben durch organische Substanzen, bei deren Abwesenheit durchaus keine Verflüchtigung stattfindet; doch genügt bereits der in der Luft enthaltene Staub, eine solche Verflüchtigung zu bewirken. HEHNER (*Analyst* 27, 268; *C.-B.* 1902, II, 979). — Der Gleichgewichtszustand: $As_2O_5 + 10HCl \rightleftarrows 2AsCl_3 + 2Cl_2 + 5H_2O$ scheint sich mit wachsender HCl-Konzentration zu Gunsten der rechten Seite der Gleichung zu verschieben. USHER u. TRAVERS (*J. Chem. Soc.* 78, (1900) 1370). Vgl. auch $AsCl_3$.

ϑ) *Mit Hydrazinsalzen.* — Die Lsg. von H_3AsO_4 wird selbst bei mehrstündigem Kochen mit Hydrazinsalzen nur in geringer Menge zu As_2O_3 reduziert. KNOEVENAGEL u. EBLER (*Ber.* 35, 3055; *C.-B.* 1902, II, 1152).

ι) *Mit Metallen.* — Mg fällt aus wss. Lsg. von Arsensäure sofort unter Gasentwicklung As; Al erst nach längerer Einwirkung. MAACK (*Diss., Göttingen* 1862, 35). Blattaluminium entwickelt in alkalischer Lsg. Arsenwasserstoff: $3As_2O_5 + 16Al + 48KOH = 6AsH_3 + 16Al(OK)_3 + 15H_2O$. JOHNSON (*Chem. N.* 38, 30; *J. B.* 1878, 1051). — Zn, Sn, Fe fällen aus der wss. Lsg. von H_3AsO_4 Metallarsenate unter Auftreten von AsH_3. Fe und Zn fällen daneben etwas As, welches im ersteren Falle in schwarzen Nadeln, im letzteren als schwarzes Pulver erhalten wird. FISCHER (*Pogg.* 9, (1826) 261); MOHR (*Ann.* 23, (1837) 219). S. auch AsH_3.

— Cu schlägt aus angesäuerten Lsgg. der Arsensäure oder aus der mit H_2SO_4 oder HCl versetzten Lsg. von Arsenaten weder in der Kälte, noch bei fortgesetztem Kochen As nieder, außer wenn viel Arsensäure zugegen ist. WERTHER (*J. prakt. Chem.* **82**, 286; *J. B.* **1861**, 851). Nach REINSCH (*N. Jahrb. Pharm.* **16**, 135; *J. B.* **1861**, 853) findet eine Abscheidung von As auch in stark verd. Arsensäurelsgg. statt, wenn denselben 2 Vol. konz. HCl zugesetzt werden. S. auch FRESENIUS u. v. BABO (*Ann.* **49**, (1844) 291). HOWE u. MERTINS (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, 953; *J. B.* **1896**, 2106). KENRICK (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, 276; *C.-B.* **1902**, I, 1074). Erhitzt man wss. Arsensäure mit Cu (2 g auf 4.5 g H_3AsO_4 in 30 ccm W.) 18 Stunden im geschlossenen Rohr auf 180 bis 200°, so werden As_2O_3 und Kupferarsenat gebildet. COLORIANO (*Bull. soc. chim.* **45**, (1886) 707; *Ber.* **19**, (1886) 527).

ϰ) *Mit verschiedenen Reduktionsmitteln.* — Oxalsäure und Oxalate reduzieren Arsensäure und Arsenate beim Kochen. PATROUILLARD (*Pharm. Trans.* [3] **6**, 428; **13**, 362; *J. B.* **1875**, 939). Oxalsäure und Ameisensäure reduzieren Arsensäure bei Anwesenheit von H_2SO_4. H. HAGER (*Pharm. C.-H.* **25**, 443; *J. B.* **1884**, 1580). Siehe dagegen NAYLOR u. BRAITHWAITE (*Pharm. Trans.* [3] **13**, 228, 464, 478; *J. B.* **1882**, 1276). — Gegen $SnCl_2$ verhält sich Arsensäure wie As_2O_3 (III, 2, 451). Ueber den Nachweis kleiner Mengen As_2O_3 und As_2O_5 mit Na_2SO_3 und $SnCl_2$ vergleiche SCHLICKUM (*Arch. Pharm.* [3] **23**, (1885) 710). — $FeCl_2$, ebenso CuCl, CLARK (*Ber.* **20**, (1887) Ref. 481), reduzieren zu As_2O_3, das beim Erhitzen in $AsCl_3$ übergeht, welches sich abdestillieren läßt, E. FISCHER, besonders beim Einleiten von Salzsäuregas, HUFSCHMIDT. Ueber Anwendung dieses Verfahrens zur Bestimmung des As in Geweben und Tapeten s. FRESENIUS u. HINTZ (*Z. anal. Chem.* **27**, (1888) 179).

VII. *Arsenate.* α) *Allgemeines.* — Arsensäure ist eine starke *dreibasische* Säure; sie bildet, gleich der Orthophosphorsäure, primäre, sekundäre und tertiäre Salze, doch keine der Pyro- und Metaphosphorsäure entsprechende Modifikationen, GRAHAM; namentlich entstehen beim Glühen von sekundären und primären Salzen keine Pyro- oder Metaarsenate, MAUMENÉ (*Compt. rend.* **58**, 250; *J. B.* **1864**, 237), vielmehr gehen die erzeugten, allerdings nach den Formeln $M''_2As_2O_7$ und $M''(AsO_3)_2$ zusammengesetzten Glührückstände beim Auflösen sofort wieder in die angewandten Arsenate über. (Vgl. S. 458.)

Man kennt auch einige, den sog. Sesquiphosphaten entsprechende Arsenate, nämlich: $Na_3H_3(AsO_4)_2,3H_2O$ — $Na_3(NH_4)_3H_6(AsO_4)_4,6H_2O$ und $K_3Na_3H_3(AsO_4)_4,9H_2O$. FILHOL u. SENDERENS (*Compt. rend.* **95**, (1882) 243). — Vgl. bei den einzelnen Verbindungen. —

β) *Bildungsweisen.* — Die wss. Lsg. eines Alkaliarsenits absorbiert in der Kälte im Laufe von zwei Monaten kaum 1 bis 2 % von der zur vollständigen Oxydation erforderlichen Menge O, bei 100° werden in 20 Stunden $^4/_5$ dieser Menge aufgenommen, ebenso bei Ggw. von Platin von der kalten Lsg. in zwei Monaten. Vgl. auch III, 2, 449. BERTHELOT (*Bull. soc. chim.* [2] **28**, 496; *J. B.* **1877**, 90). — Beim Glühen von Alkaliarseniten oder von As_2O_3 mit KOH oder NaOH, BLOXAM, K_2CO_3, GAY-LUSSAC, BaO oder CaO. BRAME. Erhitzt man As mit KOH nicht bis zum Glühen, so entstehen unter Wasserstoffentwicklung Kaliumarsenit und Arsenkalium, daher die M. beim Auflösen in W. AsH_3 entwickelt. GEHLEN (*Schw.* **15**, (1815) 501). Bei schwachem Glühen verliert sie das überschüssige As; bei stärkerem auch das aus dem Kaliumarsenit unter gleichzeitiger Bildung von Kaliumarsenat abgeschiedene As. SOUBEIRAN. NaOH wirkt ähnlich, doch enthält die M. weniger Arsenmetall. $Ba(OH)_2$ liefert mit As eine braune M., die mit W. wenig Gas entwickelt und nur Baryumarsenit enthält. $Ca(OH)_2$ und MgO liefern nur Arsenit, kein Arsenat. Leitet man Arsendampf über glühendes BaO oder CaO, so entsteht ein schwarzes Gemenge von Arsenit und Arsenmetall, doch ist die Zersetzung sehr unvollständig. SOUBEIRAN. — Durch Umsetzung der Arsenite mit Metallperoxyden. Diese Reaktion geht sehr glatt beim Na-Salz (vgl. dort), ziemlich glatt beim Ba- und Pb-Salz, weniger gut beim Sr-, Ca- und Mn-Salz. SCHAIRER (*Chem. Ztg.* **1904**, 15). — Ebenso entstehen Arsenate beim Verpuffen von Arsen, Arsenmetallen oder As_2O_3 mit KNO_3 oder $KClO_3$. — As geht in Berührung mit wss. Alkalihypochloriten in Arsenat über, BALARD; Kupferarsenit, VAUQUELIN (*J. Pharm.* **9**, 230), zerfällt bei Gegenwart von KOH in Kalium-

arsenat und Cu_2O, daher auch As_2O_3 Cuprikaliumtartrat beim Kochen reduziert. TERREIL. Aus ammoniakalischem $AgNO_3$ reduziert As_2O_3 Metall unter B. von Arsenat. Vgl. III, 2, 451. — Ueber Bildungswärmen der Natriumarsenate vgl. bei diesen.

γ) *Eigenschaften.* — Nur die Arsenate der Alkalien und einige des Ammoniums lösen sich in W., die übrigen nur in überschüssiger H_3AsO_4, H_2SO_4, HCl oder HNO_3 (je nach der Natur der Metalle), sowie in Ammoniumsalzen, besonders in NH_4Cl. Mehrere Arsenate sind schmelzbar; sie ertragen, wenn die Basis nicht flüchtig und nicht geneigt ist, der Arsensäure O zu entziehen, starke Glühhitze, ohne Zersetzung zu erleiden. Nur die primären Salze verlieren beim Glühen einen Teil des As (als As_2O_3) und O und hinterlassen tertiäres Arsenat. (Vgl. z. B. bei KH_2AsO_4.)

Die durch doppelte Umsetzung erhaltenen Arsenate sind meistens amorph, die aus sauren Mischungen allmählich sich abscheidenden sind kristallinisch oder werden es beim Stehen. SKEY (*Chem. N.* **22**, 61; *J. B.* **1870**, 285). — Auch durch Erhitzen mit der Mutterlauge auf 100° werden die durch doppelte Umsetzung erhaltenen amorphen Arsenate kristallinisch. DEBRAY (*Compt. rend.* **59**, 40; *J. B.* **1864**, 130). Auch durch Schmelzen von $(NH_4)H_2AsO_4$ mit Metallchloriden, -bromiden oder -jodiden, DITTE (*Compt. rend.* **96**, 1048; *J. B.* **1883**, 419), oder durch Digestion von unlöslichen Karbonaten mit überschüssiger Arsensäure, DEBRAY, werden kristallisierte Arsenate erhalten.

Die in W. gelösten, primären und sekundären Alkaliarsenate geben mit Baryt- oder Kalkwasser, mit den Salzen des Ca, Ba oder Sr, der Erdmetalle, des $\overset{II}{Mn}$, $\overset{II}{Sn}$, Zn, Pb und $\overset{III}{Fe}$ einen weißen, mit Uranylsalzen einen gelbweißen, mit denen des Co einen rosenroten, des Ni einen grünen, des Cu einen grünlich blauen, des Pt einen hellbraunen und des Ag einen braunroten Nd. Letzterer ist in überschüssiger Arsensäure und Essigsäure sehr schwer, in freier HNO_3, sowie in NH_3 bei Gegenwart von NH_4NO_3 oder $NH_4H_2AsO_4$ leicht lösl.; NH_3 allein löst denselben nur schwer. Die ammoniakalische Lsg. scheidet beim Kochen kein Ag ab. Ueber Anwendung des Ag_3AsO_4 zur quantitativen Abscheidung des As s. MC CAY (*Chem. N.* **48**, 7; *Z. anal. Chem.* **25**, (1887) 412). — $HgNO_3$ fällt gelblich weißes Hg_3AsO_4. Der Nd. wird beim Stehen, schneller beim Erhitzen ziegelrot. $HgCl_2$ bewirkt keine Fällung. — Einige organische Säuren, besonders Citronensäure, auch Zucker, hindern das Auftreten dieser Ndd. So werden die Salze des Al, Fe, Cu, Uranyls und die grünen Salze des Cr bei Anwesenheit von Citronensäure durch Na_2HAsO_4 nicht, Ni- und Co-Salze unvollständig gefällt. Die Fällung der Salze des $\overset{II}{Mn}$, $\overset{III}{Mn}$, Zn, Cd, Pb, Bi wird durch Anwesenheit organischer Substanzen nicht beeinflußt. H. GROTHE (*J. prakt. Chem.* **92**, 175; *J. B.* **1864**, 686). — Magnesiamischung fällt weißes, kristallinisches NH_4MgAsO_4. — Wss. Arsensäure und deren Salze geben mit viel Ammoniummolybdat auf 100° erhitzt einen gelben, der entsprechenden Phosphorverbindung sehr ähnlichen Nd., welcher etwa 4% As_2O_5 enthält. Bei gewöhnlicher Temp. entsteht keine Fällung. SONNENSCHEIN (*J. prakt. Chem.* **53**, 339; *J. B.* **1851**, 630). Die Reaktion tritt nur in salpeters., nicht in salzs. oder schwefels. Lsg. ein. STRUVE (*J. prakt. Chem.* **54**, 288; *J. B.* **1851**, 630). Vgl. bei Ammoniumarsenmolybdat.

Arsenate entwickeln beim Glühen mit Kohle As oder geben ein Arsenmetall. Aus einem Gemenge von Arsenat mit Kohle und B_2O_3 entwickelt sich beim Glühen im einseitig geschlossenen Glasrohr As. Auf der Kohle mit Na_2CO_3 geschmolzen, entwickeln die Arsenate Knoblauchgeruch. — H reduziert bei Glühhitze aus mehreren Salzen (Na, Zn) Arsen. — Beim Schmelzen mit KCN entsteht ein Arsenspiegel. Aus den Alkali- und Erdalkaliarsenaten sowie denen des Mg, Zn und Mn läßt sich das Arsen leicht reduzieren und als Spiegel erhalten; sind aber leicht reduzierbare Metalloxyde im Ueberschuß zugegen, so verbindet sich das reduzierte As mit den Metallen und gibt keinen Spiegel. So verhalten sich die Oxyde des Fe, Ni, Co, Pb, Cu, Au, Ag. Wismuth

und Antimon verhindern das Auftreten eines Arsenspiegels nicht. H. ROSE (*Pogg.* **90**, 197; *J. B.* **1853**, 667). — Ist das Glas, in dem man das Erhitzen mit KCN und Na_2CO_3 vornimmt, arsenhaltig, so wird auch bei sonst arsenfreien Materialien ein Arsenspiegel erhalten, nicht aber, wenn die zu prüfende Mischung auf einem Porzellanschiffchen im Glasrohr liegt. W. FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* 22, (1883) 397). — Beim Erhitzen von $FeAsO_4$ und vermutlich auch von den Arsenaten des Ni, Pb, Zn und Cu im H_2S-Strome verflüchtigt sich das As vollständig als Arsensulfid. EBELMEN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **25**, 99; *J. B.* **1849**, 592). — Glüht man die Arsenate des Mn, Fe, Ni, Zn, Pb oder Cu mit S im H-Strome, so wird das As, wie es scheint vollständig, als rotes Arsensulfid, verflüchtigt; aus $Co_3(AsO_4)_2$, Ag_3AsO_4, $AlAsO_4$ und $MgNH_4AsO_4$ kann das As in dieser Weise nicht vollständig ausgetrieben werden. ROSE (*Pogg.* **116**, 455; *J. B.* **1862**, 594). — Alkaliarsenate werden durch Glühen mit NH_4Cl vollständig und leicht, Erdalkaliarsenate schwieriger in Chloride verwandelt. $MgNH_4AsO_4$, sowie die Verbindungen der Arsensäure mit den Schwermetallen verlieren das As auch bei Anwendung des Wasserstoffstromes unvollständig. H. ROSE (*Pogg.* **116**, (1862) 464). NH_4HSO_4 zersetzt die Arsenate leichter und vollständiger als NH_4Cl. $MgNH_4AsO_4$, $Ca_3(AsO_4)_2$, Na_3AsO_4 und $Pb_3(AsO_4)_2$ verwandeln sich schon nach einmaligem Schmelzen mit NH_4HSO_4 in arsenfreie schwefels. Salze, K_3AsO_4 läßt einen arsenhaltigen Rückstand. ROSE. — $FeAsO_4$ und $Cu_3(AsO_4)_2$ werden beim Kochen mit Aetzalkalien leicht und vollständig zerlegt, das Zn- und Mn-Salz hinterlassen dagegen arsenhaltige Oxyde. ROSE. — Mit Braunstein geschmolzen entwickeln die Arsenate O; die Schmelze färbt sich je nach der Menge des Mangans mehr oder weniger violett. Mit Manganosalzen bleibt die M. farblos, die violette Farbe entsteht aber auf Zusatz eines Tropfens HNO_3 oder eines Nitrates zur Arsensäure und darauffolgendes vorsichtiges Erhitzen. BARRESWIL (*Compt. rend.* **44**, 678; *J. B.* **1857**, 593). — Das Verhalten gegen H_2S s. S. 459, daselbst auch gegen andere Reagentien.

VIII. *Weitere Verbindungen des Arsenpentoxyds.* — Man kennt Alkaliarsensulfate und -selenate (vgl. S. 488, 490), ferner die Verb. $KFl,AsOFl_3$, welche als Kaliumsalz einer hypothetischen Fluorarsensäure aufgefaßt werden kann, (vgl. S. 492) und zahlreiche Verbb. des As_2O_5 mit Basen und WO_3, MoO_3, V_2O_5 und anderen Metallsäuren. (Vgl. bei den Verbb. des As mit W, Mo, V usw.). —

Arsen und Stickstoff.

Uebersicht: A. Arsennitrid, S. 463. — B. Arsenimid, S. 464. — C. Arsenamid, S. 464. — D. Ammoniumarsenite, S. 464. — E. Ammoniumarsenate, S. 465. — F. Hydroxylaminarsenat, S. 466. —

A. AsN. *Arsennitrid, Stickstoffarsen.* — Entsteht durch Erhitzen von $As_2(NH)_3$ auf 250°, rascher im Vakuum. — Orangerot; schon in der Nähe seines Entstehungspunktes zersetzlich in N und As. HUGOT (*Compt. rend.* **139**a, (1904) 54). — Versuche, es durch Erhitzen von As_2O_3 in NH_3 bis auf 300 bis 350° darzustellen, waren erfolglos. BACHMANN (*Am. Chem. J.* **10**, (1888) 42).

Erhitzt man AgCN und As_2O_3, die durch Asbest getrennt sind, im geschlossenen Rohr auf eine Temp., bei der das As_2O_3 zu sublimieren beginnt, so findet man nach dem Erkalten an der Stelle des As_2O_3 ein schokoladebraunes Pulver. Mit dem Mikroskop sieht man, daß es aus Kristallen, wahrscheinlich von As_2O_3 besteht, die mit einer braunen Rinde überzogen sind. Es entwickelt mit Natronkalk NH_3; bei der Verbrennung findet man nur Spuren von CO_2, der Körper ist also kein Paracyan. Er löst sich nur teilweise in NaOH, vollkommen in starken Säuren. Er enthält 1.8 bis 2.1% N und 76.61% As, ist also möglicherweise ein Gemenge von viel As_2O_3 mit wenig Arsennitrid. Es gelang nicht, das As_2O_3 zu entfernen. BACHMANN.

Ueber Verhalten von N_3H zu As vgl. S. 425.

B. $As_2(NH)_3$. *Arsenimid.* — Erwärmt man $As(NH_2)_3$ über 0°, so zerfällt es langsam in NH_3 und $As_2(NH)_3$; bei 60° ist die Zersetzung vollkommen. — Amorph, hellgelb, beständig, wird durch Erhitzen im Vakuum auf 100° nicht zersetzt; Verhalten bei höherer Temp. vgl. AsN. W. zersetzt langsamer als $As(NH_2)_3$ in NH_3 und As_2O_3. Hugot.

C. $As(NH_2)_3$. *Arsenamid.* — Man behandelt $AsCl_3$, $AsBr_3$ oder AsJ_3 bei —30 bis —40° mit NH_3 und entfernt das gebildete Ammoniumhalogenid durch Auswaschen mit NH_3. — Weißes, etwas graues, amorphes Pulver, unl. in flüssigem NH_3, beständig unter 0° an trockener Luft, über 0° in einer Atmosphäre von NH_3; Zersetzung durch Temperaturerhöhung vgl. $As_2(NH)_3$. Gibt mit Wasser NH_3 und As_2O_3. Hugot. (Vgl. S. 499, 503.)

D. *Ammoniumarsenite.* — As_2O_3 löst sich in NH_3 in der Wärme in reichlicher Menge auf, scheidet sich aber als solches schon beim Erkalten der Lsg. größtenteils wieder ab, der Rest vollends beim Verdunsten des NH_3 (vgl. III, 2, 440). — Als Ammoniumsalze hypothetischer halogenarseniger Säuren lassen sich auffassen die Verbb. NH_4Cl,As_2O_3 — $2NH_4Cl,AsOCl$ — $NH_4Br,2As_2O_3$ — $NH_4J,2As_2O_3$, vgl. S. 453 u. 499.

a) $(NH_4)_4As_2O_5$. (*Ammoniumpyroarsenit*). — Man übergießt gepulvertes As_2O_3 mit viel konz. NH_3, wäscht die erhaltenen Kristalle mit A. und Ae. und trocknet sie zwischen Filtrierpapier. — Sie verlieren an der Luft und über H_2SO_4 schnell das NH_3 vollständig. Stein (*Ann.* 74, (1850) 219).
$(NH_4)_4As_2O_5$ ist wahrscheinlich auch das Arsenit, welches Pasteur (*Ann.* 68, (1848) 308) durch Uebergießen von As_2O_3 mit konz. NH_3 erhielt; es war eine fest am Glas sitzende, harte M., die er u. Mk. als aus schiefen Prismen mit rechtwinkliger Basis zusammengesetzt erkannte; zwei Prismenkanten waren abgestumpft, so daß die Kristalle als sechsseitige Tafeln erschienen. — Stavenhagen (*J. prakt. Chem.* [2] 51, (1895) 13) konnte die Verb. auf dem beschriebenen Wege nicht erhalten.

			Stein.
$2(NH_4)_2O$	104	34.44	34.85
As_2O_3	198	65.56	65.15
$(NH_4)_4As_2O_5$	302	100.00	100.00

b) NH_4AsO_2. (*Ammoniummetaarsenit.*) α) *Darstellung.* — 1. Man erwärmt As_2O_3 mit wss. NH_3 in einem verschlossenen Gefäße auf 70 bis 80°, läßt kurze Zeit absitzen und gießt ab, worauf sich beim Erkalten reichlich Kristalle von NH_4AsO_2 ausscheiden. Man befreit sie von der Mutterlauge durch Ausbreiten auf Thonplatten und Pressen zwischen Filtrierpapier. de Luynes (*J. prakt. Chem.* 72, (1857) 180). Nach Stavenhagen scheidet sich hierbei nur As_2O_3 aus, und kein NH_4-Salz. — 2. Die beim Uebergießen von As_2O_3 mit wss. NH_3 entstehende zähe, kristallinische M. löst sich beim Erwärmen in der überstehenden Flüssigkeit und diese liefert bei langsamem Verdunsten rhombische Säulen des Metaarsenits. Fischer (*Kastn. Arch.* 11, 236). — 3. Man löst As_2O_3 in wss. NH_3 und versetzt die Lsg. mit sehr konz. NH_3. Dabei scheiden sich kleine Kristalle aus, die mit A. gewaschen und zwischen Filtrierpapier getrocknet werden. Bloxam (*J. Chem. Soc.* 15, (1863) 281). — β) *Eigenschaften.* Kleine Prismen. Verlieren an der Luft rasch sämtliches NH_3. Fischer. Lösl. in W., wl. in NH_3. Fischer, de Luynes, Bloxam. Aus der wss. Lsg. setzt sich allmählich mit dem Verdunsten des Ammoniaks As_2O_3 ab. V. de Luynes. Die wss. Lsg. ist sehr empfindlich gegen Cu- und Ag-Salze. Wenig A. fällt aus ihr As_2O_3, viel A. löst sie vollkommen. Fischer. Beim Behandeln von As_2O_3 mit alkohol. NH_3 erhielt Stavenhagen eine hellgelbe dickflüssige M. die nicht fest wurde und die beim Trocknen im H-Strom bei 40° alles NH_3 abgab.

		Gefunden.	
	ber. Bloxam.	de Luynes.	Bloxam.
$(NH_4)_2O$	20.80	22.07	20.48
As_2O_3	79.20	77.93	79.09
NH_4AsO_2	100.00	100.00	99.57

E. *Ammoniumarsenate.* a) $(NH_4)_3AsO_4,3H_2O$. (*Triammoniumarsenat.*) — 1. Man versetzt eine konz. Lsg. des Salzes b) mit NH_3, wäscht den entstandenen Nd. mit NH_3 und preßt ihn zwischen Filtrierpapier ab. MITSCHERLICH, UELSMANN (*Arch. Pharm.* [2] **99**, (1859) 145). — 2. Man sättigt eine möglichst konz. wss. Lsg. von Arsensäure in der Wärme mit NH_3; beim Erkalten kristallisiert das tertiäre Salz aus. MITSCHERLICH, SALKOWSKI (*J. prakt. Chem.* **104**, (1868) 132). — Nach 1) kleine Kristallblättchen; nach 2) zuweilen schöne, deutliche Kristalle, die dem rhombischen System anzugehören scheinen. SALKOWSKI. Läßt sich aus heißem NH_3 umkristallisieren. UELSMANN. Schwerer lösl. in W. als b). Verliert beim Kochen so viel NH_3, daß $(NH_4)H_2AsO_4$ erhalten bleibt. UELSMANN. Geht an der Luft rasch unter NH_3-Verlust in b) über. MITSCHERLICH.

			UELSMANN.
$3(NH_4)_2O$	156	31.50	31.43
As_2O_5	230	46.64	46.63
$6H_2O$	108	21.86	22.01
$(NH_4)_3AsO_4,3H_2O$	494	100.00	100.07

b) $(NH_4)_2HAsO_4$. (*Diammoniumarsenat.*) — Man setzt zu einer, nach MITSCHERLICH konzentrierten, nach SALKOWSKI mäßig konz. Lsg. von Arsensäure so lange NH_3, als der zunächst entstehende Nd. sich in der Kälte, SALKOWSKI, beim Erwärmen, MITSCHERLICH, wieder löst. Aus dieser schwach alkal. Lsg. schießen im Laufe einiger Tage die Kristalle an. Man muß von Zeit zu Zeit etwas NH_3 zusetzen, da sonst auch $(NH_4)H_2AsO_4$ auskristallisiert. — Hat man nach MITSCHERLICH in der Wärme gearbeitet und scheiden sich schon beim Erkalten Kristalle aus, so sind diese das Salz a). — Große Kristalle des monoklinen Systems, isomorph mit dem entsprechenden Phosphat, mit diesem auch in den Formen ganz übereinstimmend. a : b : c = 0.918 : 1 : 1.1715; β = 91°13′. Beobachtete Formen: a{100}, c{001}, p{230}, r{$\bar{1}$03}, t{133}, t′{$\bar{1}$33}. Prismatisch nach t. (133):(1$\bar{3}$3) = *94°6′; (100):(10$\bar{3}$) = *70°52′; (100):(133) = *74°14′. MITSCHERLICH. RAMMELSBERG (*Handbuch I*, **534**, (1881)). — D. 1.989. SCHIFF (*Ann.* **112**, (1859) 88). Färbt Veilchensaft grün. Zerfällt beim Erhitzen in NH_3, W., As und N. SCHEELE. — Verliert an der Luft NH_3 und geht in c) über. MITSCHERLICH.

	Berechnet.	MITSCHERLICH. Gefunden.	
NH_3	19.44	35.10	34.30
H_2O	15.28		
As_2O_5	65.28		
$(NH_4)_2HAsO_4$	100.00		

c) $(NH_4)H_2AsO_4$. (*Monoammoniumarsenat.*) — 1. Man übersättigt NH_3 mit wss. Arsensäure und dampft ab. — 2. Man läßt $(NH_4)_2HAsO_4$ an der Luft liegen. — 3. Man setzt zu einer Lsg. von b) noch einmal soviel H_3AsO_4, als sie schon enthält. MITSCHERLICH. — Das von MACQUER durch mäßiges Erhitzen von As_2O_3 mit Ammoniumnitrat erhaltene Salz ist wohl $(NH_4)H_2AsO_4$ gewesen. (Vgl. IV. Aufl. dieses Werkes S. 712.) — Große Kristalle des tetragonalen Systems, isomorph mit dem entsprechenden Phosphat. MITSCHERLICH. — a : c = 1 : 0.7096. Beobachtete Formen: {110}, o{111}. Pyramidale und prismatische (tafelige) Kristalle. (111):($\bar{1}$11) = *60°7′; (110):(111) = 44°54′; TOPSOË (*Ber. Wien. Akad.* **66**, II, 32; *J. B.* **1872**, 163). — Lichtbrechungsvermögen: SENARMONT (*Pogg.* **86**, (1852) 35); TOPSOË u. CHRISTIANSEN (*Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skr.* 5, *Raekke* 9; Ausz. *Ann. Chim. Phys.* [4] **31**, 1; *Pogg. Ergänz.-Bd.* **6**, 499; *J. B.* **1873**, 138). Wärmeleitungsvermögen: v. LANG (*Pogg.* **135**, (1868) 29). D. 2.259. SCHIFF (*Ann.* **112**, (1859) 88); 2.308 TOPSOË; 2.307 SCHRÖDER. Zerfließt an der Luft. Reagiert sehr sauer. Verliert beim Erhitzen W., As_2O_3, As und N, aber kein NH_3, BERZELIUS, nach SALKOWSKI auch dieses. — Sll. in Wasser. MITSCHERLICH.

	Berechnet.	MITSCHERLICH. Gefunden.	
NH_3	10.77 }	27.96	27.61
H_2O	16.93 }		
As_2O_5	72.30		

F. *Trihydroxylaminarsenat.* $3NH_3O,H_3AsO_4$. — Man versetzt eine wss. Lsg. von H_3AsO_4 mit überschüssigem Na_2CO_3 und gibt sodann NH_3O,HCl bis zur schwach sauren Rk. hinzu. Nach kurzer Zeit fallen federförmige Kristalle aus, sehr ähnlich dem analogen Phosphat; unter dem Mikroskop aus feinen, anscheinend rhombischen Prismen mit gerader Auslöschung bestehend. — Wl. in kaltem W., aus h. W. umkristallisierbar. Die heiße Lsg. reagiert sauer und reduziert FEHLING'sche Lsg. und ammoniakalisches $AgNO_3$. Aus neutralem $AgNO_3$ fällt zuerst rotbraunes Arsenat, das bald zu metallischem Ag reduziert wird. Ber.: As 31.12%, N 17.42%; gef.: As 31.16%, N 13.33%. HOFMANN u. KOHLSCHÜTTER (*Ann.* **307**, (1899) 330).

Arsen und Schwefel.

Uebersicht: I. *Arsensulfide.* A. As_6S, S. 466. — B. As_3S, S. 466. — C. As_4S_3, S. 467. — D. As_2S_2, S. 467. — E. As_2S_3, S. 469. — F. As_2S_5, S. 477. — II. *Arsenoxysulfide*, S. 483. — III. *Arsenososulfate*, S. 483.

I. Arsensulfid. — Das *Sechstel-Schwefelarsen* (5. Aufl. 2, 684) von BERZELIUS, durch Kochen von As_2S_2 oder As_2S_3 mit Alkalien als braunes Pulver abgeschieden, ist nach KÜHN u. NILSON ein Gemenge von As mit Schwefelarsen. Vgl. auch SCOTT (*J. Chem. Soc.* 77, (1900) 651). — Auch das *Zehnfach-Schwefelarsen* von KÜHN (*Arch. Pharm.* [2] 71, 1; *J. B.* 1852, 381) und das *Achtzehnfach-Schwefelarsen* von BERZELIUS sind nach NILSON mit As_2S_5 verunreinigter Schwefel. Letzteres, durch Fällen von $K_4As_2S_7$ mit A. oder durch Digestion von Auripigment mit alkohol. Kalischwefelleber erhalten, bildet blaßgelbe, glänzende Schuppen und Strahlen, 20.61% As, 79.39 S (ber. für As_2S_{18} 20.66 As, 79.34 S) enthaltend. BERZELIUS. — Ein *Arsensulfid mit noch grösserem Schwefelgehalt* wird durch Zusammenschmelzen von As_2O_3 mit einem beliebigen Ueberschuß von S erhalten, wobei sich SO_2 entwickelt. Die bräunlichgelbe M. bleibt nach dem Erkalten lange weich und ist gepulvert um so schöner gelb, je mehr As sie enthält. Beim Destillieren einer solchen M. geht S über, der immer reicher an As wird. BERZELIUS. Häufig ist käuflicher S arsenhaltig (I, 1, 381). — As wird nur als Dampf durch trocknes SO_2 langsam in Arsensulfid und As_2O_3 verwandelt. SCHIFF (*Ann.* 117, 95; *J. B.* 1861, 149). — Arsensulfide entstehen aus AsH_3 und SO_2 (vgl. S. 435).

A. As_6S. — Läßt man zu geschmolzenem As_4S_3 Arsendampf treten, so wird derselbe aufgenommen, die M. wird schwarz und immer schwerer schmelzbar. Sie entspricht (nach erfolgter Reinigung) der Formel As_6S. SCHULLER (*Mathem. naturw. Ber. Ungarn* **12**, (1894) 255; *Ref. Z. Krist.* **27**, (1897) 97).

B. As_3S. — Man löst 200 g kristallisiertes Natriumarsenat (weniger gut Arsenit) in $3^1/_2$ l W., fügt 150 ccm PCl_3 hinzu und läßt die Mischung kalt werden. Darauf leitet man SO_2 ein und läßt ein bis zwei Tage stehen. Die Flüssigkeit wird darauf abgegossen, der Nd. erst mit W., dann mit verd. NH_3 gewaschen und schließlich mit konzentrierterem NH_3 erwärmt, wobei man ein bis zwei Stunden H_2S einleitet. Schließlich dekantiert man mehrfach mit W., darauf mit A. und trocknet im Vakuum. — Dunkelbrauner Nd., unl. in NH_3 sowie in farblosem $(NH_4)_2S$. Ll. in gelbem Ammoniumsulfid, aus welcher Lsg. HCl gelbes As_2S_3 ausfällt. Zer-legt sich beim Erhitzen in Realgar, welches sublimiert, und As, welches -ückbleibt. Alkalien reagieren damit wie mit Realgar. SCOTT (*J. Chem.* . 77, (1900) 651).

		Scott. Mittel.
As	87.55	86.8
S	12.45	12.4
As_3S	100.00	99.2

C. As_4S_3. — Man schmilzt Realgar, As_2S_2, mit Arsenstaub im Ueberschuß zusammen und reinigt das zerkleinerte Prod. entweder mit CS_2 oder durch Sublimation im Vakuum. — Bei gewöhnl. Temp. gelb, etwas orangefarben, bei höherer Temp. dunkler orangefarben. Kristallisiert rhombisch. $D.^{19}$ 3.60. Schuller (*Mathem. Naturw. Ber. Ungarn* **12**, (1894) 255; *Ref. Z. Kryst.* **27**, (1897) 97). DD. bei 792° 8.204, bei ca. 1000° 6.588; ber. für As_4S_3 13.69. Szarvazy u. Messinger (*Ber.* **30**, (1897) 1345).

D. As_2S_2. (*Arsenbisulfid, Zweifach Schwefelarsen. Rotes Schwefelarsen. Unterarseniges Sulfid* von Berzelius). a) *Vorkommen.* — Mineralisch als *Realgar, Sandaracha* von Plinius. —

b) *Bildung und Darstellung.* — Wird in den Hüttenwerken durch Destillation von Arsenkies mit Schwefelkies und Umschmelzen des Destillats unter Zusatz von S dargestellt und als *Rotglas* in den Handel gebracht. Vgl. Hausmann (*Ann.* **74**, (1850) 197), Kast u. Bräuning (*Z. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen* **18**, 188; *Techn. J. B.* **1871**, 195). — 1. Bildet sich beim Zusammenschmelzen der Bestandteile im richtigen Verhältnis. Berzelius (*Lehrb.* 5. Aufl. **2**, 268). Man schmilzt 5 T. As mit 1 T. S in einer Glasretorte; beim Schmelzen des S geht die Vereinigung unter Licht- und Wärmeentwicklung vor sich. Gélis (*Ann. Chim. Phys.* [4] **30**, 114; *J. B.* **1873**, 233). — 2. Durch Erhitzen von As_2O_3 mit S nach: $2As_2O_3 + 7S = 2As_2S_2 + 3SO_2$. Berzelius. Nur falls man ein inniges Gemenge beider Substanzen in kleinen Anteilen im CO_2-Strome wiederholt im Glasrohre hin- und herdestilliert und dabei den leichter schmelzbaren und leichter flüchtigen, kristallinisch erstarrenden Teil des Sublimats von dem schwerer flüchtigen, glasigen, durch fraktionierte Destillation trennt, gelingt es, nahezu reines As_2S_2 zu erhalten. Nilson. — 3. Durch Zusammenschmelzen von As_2S_3 und As. Thénard (*Ann. Chim. Phys.* **59**, (1835) 284; *Gehl.* **2**, 685). — 4. Man trägt As_2S_3 in kleinen Anteilen in die siedende konz. wss. Lsg. von Alkalikarbonat ein. Nilson. — 5. Entsteht beim Schmelzen von As_2O_3 oder As_2O_5 mit $Na_2S_2O_3$ neben As_2S_3 als feurigroter Körper. Faktor (*Pharm. Post* **38**, 527; *C.-B.* **1905**, II, 1219). — Vgl. As_2S_3.

c) *Eigenschaften.* — Morgenrote bis hyazinthrote, wenn gepulvert pomeranzengelbe kristallinische Masse, welche leicht zu einer schwarzen bis schwarzbraunen Flüssigkeit schmilzt und aus dem Schmelzflusse kristallinisch erstarrt. Ist eine höhere Schwefelverbindung des As, As_2O_3 oder Arsenglas beigemengt, wie bei dem Rotglas des Handels, so erstarrt die M. amorph und glasartig. Hausmann. Nilson. — Durch Erhitzen von As_2S_2 oder As_2S_3 mit einer Lsg. von $NaHCO_3$ auf 150° im zugeschmolzenen Rohre werden neben einer pulverförmigen Mischung von As_2S_2 und As_2S_3 größere, bis 0.25 mm lange Kristalle von der Form des mineralischen Realgars erhalten. Sénarmont (*Ann. Chim. Phys.* [3] **32**, (1851) 158). Realgar kristallisiert monoklin: a : b : c = 1.4403 : 1 : 0.9729; β = 113°55. Wichtigste beobachtete Formen: a {100}, b {010}, c {001}, m {110}, l {210}, r {012}, x {10$\bar{1}$}. Meist prismatisch nach der c-Achse. (110) : ($\bar{1}$10) = *74°26'; (001) : (110) = *75°48'; (012) : (0$\bar{1}$2) = 47°57'. Ziemlich vollkommen spaltbar nach b, weniger nach l, c, a. Marignac (*Dana's Syst.* 6. Aufl. 33). Härte 1.5 bis 2; Strich pomeranzengelb. — D. 3.544. Karsten. — Verdampft bei Luftabschluß weit unter Glühhitze unzersetzt und gibt ein kristallinisches, rotgelbes Sublimat, welches u. Mk. glänzende, prismatische Kristalle mit Pyramidenflächen derselben Ordnung, von Prismen und Pyramiden zweiter Ordnung nebst der basischen Fläche abgestumpft, erkennen läßt. Nilson. Verflüchtigt sich im Vakuum schon lange vor dem Schmelzen und bildet bei der Sublimation schöne Kristalle von einem cm Länge. Schuller (*Mathem. naturw. Ber. Ungarn* **12**, (1894) 255; Ref. *Z. Krist.* **27**, (1897) 97). — DD. (ber. für As_2S_2: 7.403):

Temp.	450	503	513	574	575	588	ca. 1000	ca. 2000
D.	19.16	18.5	15.9	13.89	13.8	12.52	7.51	6.95

SZARVASY u. MESSINGER (*Ber.* **30**, (1897) 1344). — Der Dampf ist dem Chlorgase ähnlich gefärbt. NILSON. Gepulvertes As_2S_2 wird beim Erhitzen dunkelrot und braun, nimmt aber beim Erkalten rasch die ursprüngliche Farbe wieder an. HOUSTON (*Chem. N.* **24**, 177; *J. B.* **1871**, 147). — In CS_2 und C_6H_6 etwas lösl., besonders bei höherer Temp. SCHULLER.

Verbrennt an der Luft mit blauer Flamme zu Schwefeldioxyd und Arsentrioxyd, REGNAULT, und oxydiert sich beim Liegen an der Luft nach: $3As_2S_2 + 3O = 2As_2S_3 + As_2O_3$. NILSON. — Wird beim Erhitzen im H-Strome unter B. von H_2S und As reduziert, NILSON. H wirkt auf überschüssiges Realgar bei 610° nach: $2H_2 + As_2S_2 = 2H_2S + As_2$ ein, wenn der Partialdruck des H 93.07 % beträgt, was nur der Fall ist, wenn Realgar auch als Bodenkörper bleibt. Ist aber gleichzeitig auch As Bodenkörper, so sinkt der Partialdruck des H auf 78.68 %. Ist schließlich nur As und kein Realgar Bodenkörper, so beträgt der Partialdruck nur 64.90 %. PÉLABON (*Compt. rend.* **131**, (1900) 416). — Beim Kochen mit W. entwickelt Realgar nur zu Anfang etwas H_2S, vielleicht von beigemengtem Auripigment herrührend. DE CLERMONT u. FROMMEL (*Compt. rend.* **87**, (1878) 331). Es liefert mit Wasserdampf durch eine glühende Röhre geleitet unter Entw. von H_2S ein Sublimat von As_2O_3 und As_2S_3. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* **62**, (1836) 384). — Realgar zerfließt im Chlorgase zu einer bei Ggw. von wenig Cl gelblichen, bei mehr Cl braunen Flüssigkeit. ROSE (*Pogg.* **42**, (1838) 536). Es entzündet sich in einem raschen Cl-Strome und erzeugt $AsCl_3$ und S; dieselben Prodd. werden aus Chlorschwefel und Realgar erhalten. NILSON (*J. prakt. Chem.* **12**, (1875) 327). Auch durch Erhitzen mit 3 bis 5 T. NH_4Cl und 1 T. NH_4NO_3 wird $AsCl_3$ gebildet. FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* **25**, (1886) 200). — Läßt sich mit 2 At. J zu Arsensulfojodid zusammenschmelzen, bei 6 At. J werden AsJ_3 und S gebildet: $As_2S_2 + 6J = 2AsJ_3 + 2S$. — Auch die Lsg. von J in CS_2 wird durch As_2S_2 unter B. dieser Prodd. entfärbt. SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* **34**, (1886) 505). — HNO_3 oxydiert zu H_3AsO_4 und H_2SO_4; erhitzte H_2SO_4 bildet SO_2 und As_2O_3. — Verpufft mit KNO_3 unter lebhafter Lichtentwicklung. REGNAULT. (Indisches Weißfeuer ist ein Gemenge von 24 T. Salpeter, 7 T. S und 2 T. Realgar). — Verd. NH_3 greift nicht an, konzentriertes scheint unter Matterwerden der Farbe einzuwirken. GÉLIS (*J. prakt. Chem.* **8**, 93; *J. B.* **1873**, 233). — Beim Erhitzen von sehr fein gepulvertem Realgar mit wss. Na_2S im zugeschmolzenen Rohre auf 100° bildet sich Natriumsulfarsenat und ein schwarzes Gemenge von As und S, dessen Schwefelgehalt bei erneuter Behandlung mit Na_2S schließlich ganz verschwindet. GEUTHER. — Alkalilauge zerlegt nach: $3As_2S_2 = 2As + 2As_2S_3$; es bleibt ein schwarzer Rückstand: BERZELIUS' *Sechstel-Schwefelarsen* (S. 466). KÜHN (*Arch. Pharm.* **71**, (1852) 2). Beim Erhitzen von Realgar und Natronlauge im zugeschmolzenen Rohr auf 100° bildet sich neben diesem schwarzen Rückstande $Na_2As_4O_5S_6$. GEUTHER. — Löst sich in kochendem wss. Na_3AsS_4 nach: $2As_2S_2 + 2Na_3AsS_4 = 6NaAsS_2$. NILSON (*J. prakt. Chem.* **14**, (1876) 19). Mit As_2O_3 erhitzt sublimiert Arsen unter Entweichen von Schwefeldioxyd: $3As_2S_2 + 4As_2O_3 = 6SO_2 + 14As$. NILSON. — 260 Bunsen-Elemente zersetzen in As und S, welche beim Freiwerden sofort verbrennen; Erwärmung begünstigt die Zersetzung. LAPSCHIN u. TICHANOWITSCH (*N. Bull. Acad. Pétersb.* **4**, 81; *J. B.* **1861**, 51). — *Sulfosalze mit* As_2S_2 sind nach NILSON nicht darstellbar, die von BERZELIUS (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1825**, 295) beschriebenen Verbindungen waren Sulfosalze mit As_2S_3 NILSON.

	Ber nach NILSON.		KLAPROTH. a.	LAUGIER. b.	NILSON. c.	NILSON. d.
2As	150	70.09	69	69.57	69.34	69.75
2S	64	29.91	31	30.43	29.05	30.11
As_2S_2	214	100.00	100	100.00	98.39	99.86

a) und b) natürliches Realgar; c) nach 2 erhalten, enthielt noch etwas As_2O_3, NILSON; d) nach 4) dargestellt. — Das Rotglas oder rote Arsenikglas des Handels stellt eine amorphe, an den Kanten durchscheinende M. dar, etwa 75% As, 25% S, bei anderer Darst. gegen 35% S enthaltend. Vgl. BUCHNER (*Z. anal. Chem.* **10**, (1871) 308).

E. As_2S_3. (***Arsentrisulfid Dreifach-Schwefelarsen.***) — *Uebersicht.* 1. *Gelbe Modifikation.* a) Vorkommen, S. 469. b) Bildung und Darstellung, S. 469. c) Physikalische Eigenschaften, S. 469. d) Chemisches Verhalten, S. 469. 2. *Rote Modifikation*, S. 472. 3. *Kolloidales Trisulfid*, S. 473. 4. *Verbindungen des As_2S_3.* a) Mit H_2O, S. 475. b) Mit H_2S, S. 475. c) Sulfarsenite, S. 475.

1. *Gelbe Modifikation.* (*Gelbes Schwefelarsen. Arseniges Sulfid* von BERZELIUS, *sulfarsenige Säure* von GRAHAM.) a) *Vorkommen.* — Mineralisch als *Auripigment, Operment, Rauschgelb* oder *Risigallum.* Das *Auripigment* der Droguisten, richtiger *Gelbglas* des Handels ist durch Sublimation von As_2O_3 mit 2% S bereitetes, durch As_2S_3 gelb gefärbtes glasiges As_2O_3. GUIBOURT. WINKLER (*Hofmann's Bericht über die Wiener Ausstellung, Braunschweig* **1875**, 3, 1, 971).

b) *Bildung und Darstellung.* — 1. Bildet sich beim Einleiten von H_2S in die salzsaure Lsg. von As_2O_3 und wird bei unvollständiger Fällung des As vollkommen rein erhalten. NILSON. — 2. Durch Zusammenschmelzen von As_2S_2 mit Schwefel. THÉNARD (*Ann. Chim. Phys.* **59**, (1835) 284). — 3. Wird aus chlorwasserstoffsaurer Lsg. von As_2O_3 durch $Na_2S_2O_3$ gefällt, aus mit HCl versetzter Lsg. von H_3AsO_4 erst dann, nachdem die ersten Anteile des zur kochenden Arsensäure fließenden $Na_2S_2O_3$ diese zu As_2O_3 reduziert haben. VOHL (*Ann.* **96**, 238; *J. B.* **1855**, 304). Vgl. III, 2, 459.

c) *Physikalisches Verhalten.* — Natürlich in zitronen- bis pomeranzengelben, fettglänzenden, auf den Spaltflächen perlglänzenden, kurz säulenförmigen, krummflächigen, durch einander gewachsenen oder zu Drusen verbundenen monoklinen Kristallen, auch in traubigen Aggregaten: a : b : c = 0.5962 : 1 : 0.6650; $\beta = 90°41'$. STEVANOVIČ. GROTH (*Chem. Kryst.* I, 159). In Dana's Syst. 6. Aufl. 35 noch als rhombisch beschrieben. Natürliche Krist. zeigend vorherrschend: m {110}, n {120}, o {101}, p {111}. $(110):(1\bar{1}0) = 62°11'$; $(101):(10\bar{1}) = 83°37'$; $(111):(1\bar{1}1) = 48°24^1/_2'$. Sehr vollkommen spaltbar nach {010}. D. 3.459, KARSTEN, 3.48, MOHS. Härte 1.5 bis 2. — D. eines künstlichen, vollkommen glasigen, halbdurchsichtigen Auripigments (Gelbglas? vgl. oben) von hyazinthroter Farbe und zitronengelbem Pulver 2.762, Härte = 3. HAUSMANN (*Ann.* **74**, 198; *J. B.* **1850**, 318). — Das gefällte As_2S_3 verwandelt sich bei mehrtägigem Erhitzen auf 150° in ein mikrokristallinisches Pulver. SPRING (*Z. physik. Chem.* **18**, (1095) 556). — Das Pulver des natürlichen Auripigments ist zitronengelb, das des künstlichen pomeranzengelb und färbt sich beim Erhitzen braunrot. — Schmilzt leicht; schmelzendes Auripigment ist im durchfallenden Lichte rubinfarben, mit phosphorischem Schein und erstarrt zu einem halbdurchsichtigen Glase von rubin- bis hyazinthroter Farbe, durchsichtiger und, wenn gepulvert, mehr gelb als Realgar. HAUSMANN. Bei Abschluß der Luft unzersetzt verdampfbar, der Sdp. liegt nach MITSCHERLICH über 700°. Doch destilliert zuerst ein schwefelreicheres, zuletzt ein arsenreicheres Arsensulfid. BERZELIUS. Auripigment verflüchtigt sich im Vakuum viel schwerer als Realgar, nämlich erst nach dem Schmelzen, wenn schon die Destillation beginnt. SCHULLER (*Mathem. naturw. Ber. Ungarn,* **12**, (1894) 255; Ref. *Z. Kryst.* **27**, (1897) 97). Ist bei 1000° dissoziert. SZARVASY u. MESSINGER (*Ber.* **30**, (1897) 1344). — Es ist unl. in CS_2 und C_6H_6, im Gegensatz zu Realgar. SCHULLER. — Jedes As_2S_3 löst sich etwas in W., am leichtesten das frisch gefällte; das gelöste Sulfid zersetzt sich mit der Zeit unter B. von H_2S und As_2O_3. Vielleicht existiert überhaupt eine lösl. Modifikation des As_2S_3, die bei gewöhnlicher Temp. mit W. Oxysulfhydrate bildet. CHODOUNSKY (*Listy chemické* **13**, 114; *C.-B.* **1889**, I, 569; *J. B.* **1889**, 423). Vgl. 471).

d) *Chemisches Verhalten.* 1. *Bei Abwesenheit von Wasser.* — Liefert beim Rösten im schiefliegenden Glasrohr As_2O_3. BERZELIUS.

Aus As_2S_3 wird As reduziert durch Glühen mit Alkalikarbonat im Wasserstoffstrom, BERZELIUS; mit kohlehaltigem Na_2CO_3 oder K_2CO_3, BERZELIUS, WINKELBLECH; mit CaO, wobei CaS, wenig $CaSO_4$ und viel $Ca_3(AsO_3)_2$ oder bei stärkerer Glühhitze $Ca_3(AsO_4)_2$ entstehen; glühendes MgO zeigt fast keine Wirkung, SIMON (*Pogg.* **40**, (1837) 411 u. 437); mit schwarzem Fluß oder kohlehaltigem Kalk, LIEBIG; mit CaC_2O_4, H. ROSE; mit $K_2C_2O_4$ und $CaCO_3$, DUFLOS; mit Ag, TAUFFLIEB; mit silberhaltigen Kohlensplittern, RUNGE; mit nicht überschüssigem Fe, endlich mit KCN und Na_2CO_3, HAIDLEN u. FRESENIUS. Hierbei erhitzen FRESENIUS u. v. BABO (*Ann.* **49**, (1844) 305) 1 T. des von organischen Substanzen freien pulverförmigen trocknen As_2S_3 mit 12 T. eines aus 3 T. Na_2CO_3 und 1 T. KCN bereiteten Gemenges in einem ausgezogenen Glasrohr in einem sehr langsamen Strome von trocknem CO_2 und erhalten, selbst bei weniger als 0.25 mg As_2S_3, einen deutlichen Arsenspiegel und einen, KCNS und KCNO enthaltenden, bei genügendem Erhitzen arsenfreien Rückstand. S. auch W. FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* **20**, (1881) 522).

Sowohl As_2S_3 wie As_2S_5 liefern beim Schmelzen mit KCN und Na_2CO_3 einen Arsenspiegel, jedoch auch einen Rückstand, der ein durch KCN nicht zersetzbares Arsensulfosalz enthält, daher derselbe mit HCl Arsensulfid abscheidet. Aus As_2S_5 wird weniger As als Spiegel erhalten, als aus As_2S_3; Na_3AsS_4 oder ein Gemenge von Arsensulfid mit S liefern mit KCN und Na_2CO_3 keinen Arsenspiegel. Auch mit PbS gemischtes Arsensulfid liefert mit KCN einen nur schwachen, oder falls man die Sulfide zuvor zum Sintern erhitzt hatte, keinen Arsenspiegel. H. ROSE (*Pogg.* **90**, 194; *J. B.* **1853**, 667). Bei reinem, von überschüssigem S freiem As_2S_3 und genug KCN und Na_2CO_3 entzieht sich eine nach der Dauer des Erhitzens wechselnde, immer nur sehr unbedeutende Menge des As der Reduktion, beigemengter freier S beeinträchtigt das Auftreten eines Arsenspiegels. W. FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* **20**, (1881) 532).

Schmilzt man As_2S_3 mit Na_2CO_3, so bilden sich außer Arsen Na_3AsS_4 und Na_3AsO_4 infolge der beiden Zersetzungen: $5As_2S_3 = 4As + 3As_2S_5$ und $3As_2S_5 + 15Na_2CO_3 = 15Na_2S + 3As_2O_5 + 15CO_2$ oder zusammengezogen: $8As_2S_3 + 24Na_2CO_3 = 10Na_3AsS_4 + 6Na_3AsO_4 + 24CO_2$. Da ferner Na_3AsO_4 durch Schmelzen im Wasserstoffstrome zu Na_3AsO_3, dann unter Abscheidung von As zu NaOH reduziert wird ($Na_3AsO_4 + 5H = As + 3NaOH + H_2O$, SOUBEIRAN), so erhält man durch Schmelzen von As_2S_3 mit Na_2CO_3 im Wasserstoffstrome einen Arsenspiegel, der mit Na_2CO_3 allein nicht erhalten wird. Kohlepulver wirkt hierbei wie H. Ein Gemenge von As_2S_3 und S verhält sich wie As_2S_5. H. ROSE (*Pogg.* **90**, (1853) 565).

Beim Erhitzen von As_2S_3 mit einem trocknen innigen Gemenge von 3 bis 5 T. NH_4Cl und 1 T. NH_4NO_3 entweicht $AsCl_3$, FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* **25**, (1886) 200), ebenso bei der Destillation mit trocknem $HgCl_2$. LUDWIG (*Arch. Pharm.* **97**, 35).

S_2Cl_2 bildet ein geschmolzenes Gemenge von $AsCl_3$ und Schwefel. BAUDRIMONT (*Compt. rend.* **64**, (1867) 368). — Zerfließt im Chlorgase unter starker Wärmeentwicklung zu $2AsCl_3, 3SCl_2$, ROSE (*Pogg.* **42**, (1837) 536), zu einem Gemenge beider Chloride. NILSON. — Ist in trockenem Zustande in einem Strome von HCl-Gas vollständig flüchtig, ebenso in HBr-Gas. Es bildet sich in der Kälte eine Flüssigkeit, die schon bei mäßigem Erwärmen verdampft. KELLEY u. SMITH (*Am. Chem. J.* **18**, 1096; *J. B.* **1896**, 365). — Sowohl Auripigment wie gefälltes As_2S_3 zersetzen sich mit J bei mäßiger Wärme zu As_2S_3 und S, beim Erhitzen der Schmelze bis zum Sieden wird ein Teil der Prodd. in As_2S_3 und J zurückverwandelt: $As_2S_3 + 6J = 2AsJ_3 + 3S$. In CS_2 gelöstes J wirkt auf gefälltes As_2S_3, nicht auf Auripigment, in gleicher Weise. SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* [2] **36**, (1887) 498). — Einfach und Zweifach Jodschwefel bilden beim Schmelzen mit As_2S_3 dieselben Prodd. SCHNEIDER. —

Erhitzt man Realgar oder Auripigment mit wechselnden Mengen Sb in einer H-Atmosphäre, so entsteht H_2S und das Sb verdrängt vollständig das As der Sulfide. Umgekehrt bildet H beim Erhitzen mit Sb_2S_3 und einer Mischung von Sb und As Schwefelwasserstoff, und zwar um so mehr, je mehr As vorhanden ist. PÉLABON (*Compt. rend.* **136**, 812; *J. B.* **1903**, 418; *C.-B.* **1903**, I, 1073).

2. *Bei Gegenwart von Wasser.* α) *Mit Wasser selbst und mit Wasserstoffperoxyd.* — Beim Kochen mit W. entwickelt sich etwas H_2S, während sich eine Spur As_2O_3 löst; dieselbe Zers. erfolgt in mehreren Tagen in der Kälte. DECOURDEMANCHE (*J. Chim. méd.* **3**, (1827) 229). Vgl. S. 469. Selbst natürliches As_2S_3 wird oberflächlich angegriffen. HÜNEFELD (*J. prakt. Chem.* **7**, (1836) 235). Sowohl natürliches, wie geschmolzenes künstliches As_2S_3 wird durch W. angegriffen und zwar ersteres stärker. Bei gefälltem As_2S_3 beginnt die Zers. schon bei 22° im Vakuum. Kocht man, so ist bereits nach zwei bis drei Minuten eine erhebliche Menge As_2O_3 gelöst, bei fortgesetztem Kochen wird die anfangs lebhafte Entw. von H_2S langsamer, bleibt einige Zeit konstant und nimmt dann regelmäßig ab, vielleicht, weil sich vorübergehend ein Oxysulfid bildet. Eine 200 mg As entsprechende Menge von As_2S_3 wird durch Kochen mit W., bis 500 bis 600 ccm abdestilliert sind, völlig zersetzt, noch rascher, wenn man während des Destillierens Luft durchleitet. Kristallisiertes As_2O_3 beschleunigt die Zers. des As_2S_3 mehr als das bei der Zers. entstehende (nach CLERMONT u. FROMMEL amorphe) As_2O_3. DE CLERMONT u. FROMMEL (*Compt. rend.* **86**, 828; **87**, 330; *J. B.* **1878**, 1051 u. 125).

Leitet man durch in W. verteiltes, durch H_2S gefälltes As_2S_3 zur Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs CO_2, so beginnt eine Zers. des As_2S_3, sobald die Temp. 35° übersteigt; bei höherer Temp. werden größere Mengen, bei 100° in 2.5 Stunden 24% des vorhandenen As_2S_3, immer wird bei Ggw. von CO_2 weniger As_2S_3 als durch W. allein zersetzt. WARD (*Am. Chemist* **4**, 10; *J. B.* **1873**, 235). Vgl. auch Verbindung des As_2S_3 mit Wasser (III, 2, 475).

Wird durch ammoniakalisches H_2O_2 ohne B. eines Nd. vollständig oxydiert. CLASSEN u. BAUER (*Ber.* **16**, 1061; *J. B.* **1883**, 1528).

β) *Mit S und S-Verbindungen.* — Löst sich beim Digerieren mit wss. SO_2 und $KHSO_3$ und zwar, falls man bis zum Wiederauflösen des ausgeschiedenen S und zur Verflüchtigung des SO_2 kocht, nach: $2As_2S_3 + 8K_2S_2O_5 = 4KAsO_2 + 6K_2S_3O_6 + 3S + 7SO_2$. BUNSEN (*Ann.* **106**, (1858) 8). Oder, da auch der S wieder gelöst wird nach: $2As_2S_3 + 9K_2SO_3 + 3SO_2 = 2As_2O_3 + 9K_2S_2O_3$. KRAUT. — Konz. H_2SO_4 wirkt auf As_2S_3 heftiger als auf Realgar, unter B. von SO_2 und As_2O_3. H. ROSE.

γ) *Mit Halogenen und Halogenverbindungen.* — Wäßriges, REICHARDT (*Arch. Pharm.* [3] **17**, (1880) 1), in HCl oder KBr, DE KONINCK (*Z. anal. Chem.* **19**, (1880) 468), gelöstes Br oxydieren zu H_3AsO_4. Aus der Lsg. verdunstet beim Abdampfen $AsBr_3$. REICHARDT. — Löst sich auch in der Wärme nicht in HCl, D. 1.16, wenn das Gemisch mit H_2S gesättigt erhalten wird. LANG u. CARSON (*J. Soc. Chem. Ind.* **21**, 1018; *C.-B.* **1902**, 821). Nicht ganz unzersetzbar durch kochende HCl; der sich entwickelnde H_2S bildet mit dem $AsCl_3$ in der Vorlage wieder As_2S_3. GMELIN. Auch beim Erhitzen mit NaCl und H_2SO_4 destilliert etwas $AsCl_3$ über. H. ROSE (*Pogg.* **105**, (1858) 577). Gegen FYFE (*J. prakt. Chem.* **55**, (1852) 103). Auch PENNY u. WALLACE (*J. prakt. Chem.* **58**, (1853) 498), LINTNER (*N. Repert. Pharm.* **1**, 314), KAISER (*Z. anal. Chem.* **14**, (1875) 255) und BECKURTS (*Arch. Pharm.* [3] **22**, (1884) 654) fanden As_2S_3 durch HCl oder NaCl und H_2SO_4, wenn gleich schwierig und unvollständig, zersetzbar. — Kocht man As_2S_3 mit W., welches auch nur eine Spur HCl enthält, so wird $AsCl_3$ verflüchtigt. DE CLERMONT u. FROMMEL (*Compt. rend.* **86**, (1878) 829). — In Kalilauge gelöstes As_2S_3 wird durch Cl zu H_3AsO_4 oxydiert. BUNSEN (*Ann.* **192**, (1878) 317). — Es löst sich beim Kochen mit HCl und $KClO_3$ schnell und vollständig; aus fein gepulvertem Auripigment wird unter Abscheidung von S das As vollständig ausgezogen, ist das Auripigment grob gepulvert, so umhüllt der S leicht Teile des As_2S_3. FRESENIUS u. v. BABO (*Ann.* **49**, (1844) 298). Ist das As_2S_3 mit viel S gemengt, so ist ein Verlust an $AsCl_3$ unvermeidlich. BUNSEN (*Ann.* **106**, (1858) 10).

δ) *Mit HNO_3.* — Rauch. HNO_3 bewirkt mit geschmolzenem Auripigment

Verpuffung. PROUST (*Scher. J.* **9**, 287; *Gilb.* **25**, (1807) 178). In HNO_3, D. 1.42, nicht in rauchender Säure, D. 1.53, schmilzt der bei der Oxydation sich abscheidende S zu Tropfen, die leicht Spuren von As_2S_3 umhüllen. BUNSEN (*Ann.* **106**, (1858) 10).

ε) *Mit Basen, Karbonaten und Sulfiden.* — Löst sich in Lsgg. von Alkalihydroxyd zu Alkaliarsenit und Alkalisulfarsenit, entsprechend wirkt wss. NH_3. Die alkal. Lsg. setzt nach BERZELIUS beim Kochen unter B. von etwas Alkalisulfarsenat „Sechstel-Schwefelarsen" ab. Diesen Nd. beobachteten auch WEINLAND u. LEHMANN (*Z. anorg. Chem.* **26**, (1901) 341) beim Arbeiten mit wss. NaOH, nicht aber mit alkohol. NaOH. Im Filtrat fanden sie im ersteren Falle Na_3AsS_4, Na_3AsOS_3 und $Na_3AsO_2S_2$, im zweiten Falle nur die beiden letzteren Salze. — Löst sich schnell und vollständig in Lsgg. von Alkalikarbonat und -bikarbonat. FRESENIUS (*Qualit. Anal.* 15. Aufl., (1886) 207). Kalte Lsg. von $NaHCO_3$ löst nur, soweit sie Na_2CO_3 enthält, auch fällt CO_2 das As_2S_3 aus der Lsg. in Na_2CO_3. BILTZ (*Z. anal. Chem.* **9**, 410; *J. B.* **1870**, 968). — Kochende Lsg. von Na_2CO_3 entwickelt CO_2 und H_2S und bildet unter Abscheidung von kristallinischem As_2S_2 (III, 2, 466) eine Lsg., welche, wenn sie erkaltet, $NaAs_3S_5,4H_2O$ (vgl. S. 537) absetzt. Wird sie dagegen auf 75° erhalten, so erscheinen rotbraune Kristallkrusten von As_2S_3; wird sie verdampft, so kristallisieren an der Luft granatrote Tafeln oder Säulen von $Na_8As_{18}O_7S_{24},30H_2O$, PREIS, (von NILSON für $Na_2O,2As_2S_3O_2,7H_2O$ angesehen, vgl. S. 539), sodann gelbe Säulen von Na_3AsS_4, es bleiben Na_3AsO_4 und $NaHCO_3$ gelöst. Entsprechend wirkt K_2CO_3, nur entsteht das Sulfarsenit KAs_3S_5,H_2O (vgl. S. 518). NILSON. — Durch Digestion mit S und $(NH_4)_2S$ wird As_2S_3 zu einer Flüssigkeit gelöst, aus der Magnesiamischung das As vollständig als $(NH_4)MgAsO_4$ fällt. PULLER (*Z. anal. Chem.* **10**, 41; *J. B.* **1871**, 912). — Aus einem (durch H_2S aus wss. Lsg. von H_3AsO_4 gefällten) Gemenge von As_2S_3 und S nimmt NH_3 zuerst das As_2S_3, dann den S auf, unter B. von $(NH_4)_2S_2O_3$ und As_2S_5. ECKERT (*Pharm. Viertelj.* **13**, 357; *J. B.* **1864**, 238). Auch nach H. ROSE (*Pogg.* **90**, (1853) 569) findet Oxydation statt, denn man erhält durch Auflösen des mit S gemengten As_2S_3 in NH_3, Zusatz von überschüssigem $AgNO_3$, Abfiltrieren des Ag_2S und Neutralisieren des Filtrats mit HNO_3 einen braunen Nd. von Ag_3AsO_4. — Cu bedeckt sich in der ammoniakalischen, luftfreien Lsg. des As_2S_3 mit schwarzbraunen Flocken, die Cu, As und S enthalten. HEUMANN (*Ann.* **173**, (1874) 33). — MgO reagiert mit in W. verteiltem As_2S_3 nach: $2As_2S_3 + 6MgO = Mg_3As_2S_6 + Mg_3As_2O_6$; kocht man, so zersetzt sich das letztere Salz nach: $Mg_3As_2S_6 + 6H_2O = 6H_2S + Mg_3As_2O_6$. DE CLERMONT u. FROMMEL (*Compt. rend.* **87**, 332; *J. B.* **1878**, 1012).

ζ) *Mit Schwermetallsalzen.* — Durch Kochen mit überschüssiger Lsg. von $FeCl_3$ und HCl, RIEKHER $K(SbO)H_4C_4O_6$, oder mit CuCl, RAMMELSBERG, wird $AsCl_3$ gebildet. — Setzt sich mit einer Lsg. von $FeSO_4$ nur teilweise um, dagegen vollständig mit Lsgg. von $HgCl_2$ und $CuSO_4$, und, wenigstens unter Druck im Rohr, vollständig mit $Pb(NO_3)_2$, $ZnSO_4$ und $NiSO_4$. SCHÜRMANN (*Ann.* **249**, 326; *J. B.* **1888**, 13). — Wss. Lsg. von $HgCl_2$ bildet mit gepulvertem As_2S_3 schnell ein weißes Pulver von Quecksilbersulfochlorid und eine Lsg. von As_2O_3 und HCl. PAGENSTECHER (*Repert.* **61**, 31; **73**, 14). KESSLER (*Pogg.* **95**, (1855) 214): $As_2S_3 + 3HgCl_2 = 3HgS + 2AsCl_3$.

η) Faulende organische Substanzen lösen As_2S_3 und oxydieren zu As_2O_3 und H_3AsO_4. OSSIKOWSZKY (*J. prakt. Chem.* [2] **22**, 323; *J. B.* **1880**, 1126).

		Berechn. nach BUNSEN.	NILSON.	BUNSEN (*Ann.* **192**, (1878) 320).
2As	149.8	60.98	60.00	60.73
3S	95.94	39.02	39.09	39.27
As_2S_3	245.7	100.00	99.09	100.00

2. *Rote Modifikation.* — 1. Durch Ausfrieren einer kolloidalen Lsg. (vgl. unter c)) von As_2S_3. — 2. Durch Eindampfen derselben. — 3. Durch Trocknen der aus der kolloidalen Lsg. mit Ammoniumsalzen gefällten gelben Modifikation bei 100°. — 4. Ist die Fällung der kolloidalen Lsg. mit HCl

erfolgt, so tritt die Umwandlung in die rote Form schon beim Aufstreichen auf Thon, rascher bei 100° ein. — Nach 1) roter Körper von unregelmäßiger Oberfläche und muscheligem Bruch, teilweise Fäserchen und Schüppchen zeigend und, wie Aetzfiguren beweisen, der Kristallisation fähig. Nach 2) gekrümmte Krusten. Nach 3) und 4) rote, glasige Massen. — Unl. in W. — Geht bei 150 bis 160° allmählich wieder in die gelbe Form über, bei gewöhnlicher Temp. zeigt der Körper nach fünf bis sechs Wochen teilweisen Uebergang in dieselbe. WINTER (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 228).

		WINTER.	
		Nach 1.	Nach 2.
As	60.97	60.88	60.89
S	39.03	39.10	38.95
As_2S_3	100.00	99.98	99.84

3. *Kolloidales Arsentrisulfid.* — Das durch Fällung einer Lsg. von As_2O_3 mit H_2S gebildete As_2S_3 löst sich nach dem Waschen mit k. W. etwas mit gelber Farbe in h. W., nicht in H_2S enthaltendem Wasser. BERZELIUS. Während H_2S in gesättigtem wss. As_2O_3 sogleich einen Nd. erzeugt, BISCHOF (*Br. Arch.* 17, 239), so daß As fast vollständig gefällt wird, GMELIN, bildet Schwefelwasserstoffgas oder -wasser mit der verd. wss. Lsg. ein klares gelbes Gemisch, BISCHOF, das auch bestehen bleibt, wenn man den überschüssigen H_2S aus der Lsg. entfernt. Man kann so eine haltbare, 2.3 %ige Lsg. darstellen. KÜSTER u. DAHMER (*Z. anorg. Chem.* **33**, 105; *C.-B.* **1903**, I, **6**). Diese Flüssigkeit setzt bei wochenlangem Aufbewahren in einer verschlossenen Flasche nur wenig As_2S_3 ab, GMELIN, auch die beim Erhitzen eintretende Fällung, BOUTIGNY (*J. Chim. méd.* **8**, (1832) 449), ist unvollständig. GMELIN. Dagegen wird durch Gefrieren, PFAFF, durch Zusatz kleiner Mengen stärkerer Säuren und einiger Salze das As_2S_3 in gelben Flocken abgeschieden (vgl. unten S. 475). BOUTIGNY.

Diese Lsgg. enthalten das As_2S_3 in kolloidaler Form und können verdünnter oder konzentrierter erhalten werden. Die 1 %ige wss. Lsg. von amorphem oder krist. As_2O_3 färbt sich schon nach Eintritt einiger Blasen H_2S gelb. Beim Sättigen mit H_2S bilden sich an der Oberfläche dünne goldgelbe Häutchen (auch von WINTER beobachtet) und allmählich niederfallende Flocken von As_2S_3, deren Menge nur 1 bis 1.5 % des vorhandenen As_2O_3 beträgt. Die durch Abfiltrieren erhaltene Flüssigkeit (1) ist im durchfallenden Lichte klar und gelbrot, im auffallenden Lichte undurchsichtig und rötlich gelb fluoreszierend, bei stärkerer Verdünnung zeigt sie die gelbe Farbe des K_2CrO_4, bei ein Zehntausendstel As_2S_3 weingelbe und bei ein Hunderttausendstel lichtgelbe Farbe und Spuren von Fluoreszenz. Sie hinterläßt beim Verdunsten eine dem angewandten As_2O_3 entsprechende Menge von As_2S_3, das sich, selbst wenn im Vakuum verdunstet wurde, nicht mehr in W. löst. Auf dem Dialysator läßt sie nicht einmal Spuren As_2S_3 diffundieren, während etwa vorhandenes As_2O_3 durch die Membran hindurchgeht. — Nahezu ebenso verhält sich eine wss. Lsg., die 6.24 % As_2O_3 enthält, beim Sättigen mit H_2S, nur daß sie etwas größere Mengen von festem As_2S_3 abscheidet und, hiervon abfiltriert, das Aussehen einer gelben Milch zeigt, ohne daß u. Mk. feste Teile erkannt werden können. Auch wenn diese Lsg. (2) auf den Gehalt der obigen verdünnt wird, ist ihre Farbe reiner gelb als die der rotgelben Flüssigkeit (1). — Löst man in der kolloidalen Lösung (2) neue Mengen von As_2O_3, sättigt wieder mit H_2S und wiederholt dieses Verfahren, so wird nach dem Abfiltrieren des abgeschiedenen As_2S_3 eine intensiv gelbe Milch erhalten, die u. Mk. klar und durchsichtig erscheint und bis zu 37.46 % As_2S_3 aufgelöst enthält. —

Die mit H_2S gesättigte Lsg. ist frei von As_2O_3, da man nach Vertreibung des überschüssigen H_2S mit CO_2 Arsen und S in einer der Formel As_2S_3 entsprechenden Menge findet. SCHULZE. — In einer Lsg. von As_2S_3, die man durch Eintragen einer Lsg. von As_2O_3 in $KH_5C_4O_6$ in Schwefelwasserstoffwasser und Vertreiben des ungebundenen H_2S durch einen Wasserstoffstrom erhält, lassen sich mit Hilfe des Mikroskops bei 1000facher Linearvergrößerung äußerst kleine Partikelchen in rascher Bewegung erkennen. PICTON (*J. Chem. Soc.* **61**, (1892) 137). — In einer auf andere Weise erhaltenen Lsg., nämlich durch Eintragen einer mit HCl angesäuerten Lsg. von $NaAsO_2$ in Schwefelwasserstoffwasser und Entfernung des NaCl durch Dialyse, lassen sich u. Mk. keine Teilchen entdecken. Im Dialysator diffundiert kein As_2S_3. PICTON. — Eine Lsg., die durch Eintragen von gelöstem As_2O_3 in Schwefelwasserstoffwasser erhalten wird, erscheint u. Mk. gleichfalls homogen. Dagegen diffundiert As_2S_3 im Dialysator. Mit Hilfe des TYNDALL'schen Experiments, welches auf der Polarisation von zerstreutem Licht durch fein verteilte Partikelchen beruht, läßt sich jedoch nachweisen, daß auch in dieser Flüssigkeit Arsensulfidteilchen suspendiert sind. Eine Erniedrigung des Gefrierpunktes der Lsg. ist nicht zu beobachten; bei der Fällung findet keine Temperaturänderung statt. PICTON. — Taucht man die Pole einer Batterie in die Lsg., so werden die Arsentrisulfidpartikelchen von den beiden Polen weggetrieben und zwar stärker vom negativen als vom positiven. Die farblose Flüssigkeit am negativen Pol enthält dann keine Spur von As_2S_3 mehr. Wenn der Strom aufhört, verteilt sich das As_2S_3 wieder durch die ganze Flüssigkeit. PICTON. Nach FREUNDLICH (*Z. physik. Chem.* **44**, 129; *C.-B.* **1903**, II, 232) wandert das As_2S_3 bei der Elektrolyse zur Anode. — Der osmotische Druck einer 2.52 %igen Lsg. betrug nach direkter Messung 1.20 cm. LINDER u. PICTON (*J. Chem. Soc.* **87**, 1906; *C.-B.* **1906**, Ia, 814). — $D.^{22}$ einer 4.4 %igen Lsg. = 1.033810; die D. fällt bei abnehmendem Gehalt an As_2S_3 genau proportional der gelösten Substanzmenge. — Eine Volumänderung findet bei der Koagulation nicht statt, auch die Oberflächenspannung des Lösungswassers ist von dem Gehalt an As_2S_3 völlig unbeeinflußt. — Konzentriertere Lsgg. lassen sich nicht filtrieren. — Wenn durch Zusatz von A. Gefrieren verhindert wird, so tritt auch in einer Kältemischung keine Koagulation ein. LINDER u. PICTON (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 63). — In schmelzendem Eis bleibt die Lsg. unverändert, bei stärkerer Abkühlung scheidet sich jedoch zuerst Eis, später auch die rote Modifikation (2) des As_2S_3 aus, die nun im W. unlöslich ist. Ueberhaupt zeigt das aus der kolloidalen Lsg. ausgefällte As_2S_3 die Tendenz, in die rote Modifikation überzugehen. Vgl. S. 472. Vielleicht sind die kolloidalen Lsgg. überhaupt nur solche der roten Modifikation. WINTER.

Fällung der kolloidalen Lösungen. 1. *Durch Nichtelektrolyte.* — Dieselben verändern sich beim Aufbewahren in verschlossenen Gefäßen wenig, sie scheiden nur kleine Mengen von As_2S_3 ab. — Sie entwickeln beim Kochen kleine Mengen H_2S, ohne sich sonst zu verändern. — Kohle fällt, auch wenn völlig ausgewaschen, in der Kälte und rascher beim Kochen das As_2S_3 vollständig. Kolloidales As_2S_3 wird aus der Lsg. gefällt durch Zusatz von $BaSO_4$, besser durch Holzkohle oder CuO, auch durch Glaspulver oder Kalkspat, stets jedoch langsam und meist unvollständig. KÜSTER u. DAHMER (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1904) 410). Seide nimmt kolloidales As_2S_3 teilweise mit gelbbrauner Farbe an. BILTZ (*Ges. Wiss. Göttingen*, **1904**, 1; *C.-B.* **1904**, I, 1040). Ausführliche Mitteilungen von BILTZ (*Ber.* **37**, (1904) 1095) über die Ausfällung des kolloidalen As_2S_3 durch andere

Kolloide u. a. m. betreffen weniger die spezielle Chemie des As als die Natur kolloidaler Lsgg. im allgemeinen.

2. *Fällung durch Elektrolyte.* — Freie Säuren, lösliche Salze und Harnstoff wirken in sehr verschiedenem Grade fällend, so daß z. B. $FeCl_3$ aus einer 2%igen Lsg. des As_2S_3 das 1000fache, KCl das 2.74fache seines Gewichtes an As_2S_3 auszufällen vermag. SCHULZE (*J. prakt. Chem.* **25**, 431; *J. B.* **1882**, 1279). Am kräftigsten wirken H_2SO_4, HCl und HNO_3, dann folgen Oxalsäure, Essigsäure und Weinsäure, auch Kohlendioxyd scheint etwas zu wirken. BOUTIGNY. — Der Grad der Verdünnung der einzelnen Säuren, bei dem sie das As_2S_3 gerade noch ausfällen, entspricht annähernd ihren spez. Affinitätskoeffizienten; so fällt HCl noch in einer Verd. von 1:555, H_2SO_4 noch in einer solchen von 1:255. In den Salzen bleibt dieses Verhältnis der Säuren untereinander im allgemeinen bestehen; von ihnen wirken die der einwertigen Metalle durchgehends nur in größerer Konzentration als die der zweiwertigen, und diese wieder nur in größerer Konzentration als die der dreiwertigen: KCl fällt noch in einer Verdünnung von 1:137; $BaCl_2$ in einer solchen von 1:2860; $AlCl_3$ in einer solchen von 1:83000. Die Alaune fällen in derselben Verdünnung wie die Sulfate der betreffenden dreiwertigen Metalle für sich. $K_4Fe(CN)_6$, $K_3Fe(CN)_6$, $KClO_3$, $CaH_2(CO_3)_2$ fällen die Lsg. gleichfalls. SCHULZE. Ammoniumsalze fällen quantitativ, und zwar in absteigender Stärke von Chlorid durch Sulfat, Acetat, Nitrat zum Karbonat. WINTER (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 228). Auch FREUNDLICH (*Z. physik. Chem.* **44**, 129; *C.-B.* **1903**, II, 232) fand die Ausfällung von der Natur des Kations des zugesetzten Elektrolyten und von dessen Wertigkeit stark abhängig, jedoch auch von der Geschwindigkeit, mit der der Zusatz erfolgt. — H_3BO_3, As_2O_3, CO_2 sind ohne Einfluß und ebenso die organischen Säuren mit wenigen Ausnahmen, nämlich der Essigsäure, Oxalsäure, sowie deren Salze und des $K_2H_4C_4O_6$. Bei diesen Versuchen wurden zu je 10 ccm Säure resp. Salzlsg. einige Tropfen der As_2S_3-Lsg. zugesetzt und dann geschüttelt. SCHULZE. — Einmal gefällt geht das As_2S_3 nicht mehr in Lsg.

Wird kolloidales As_2S_3 durch Metallsalze koaguliert, so bildet sich ein Nd., etwa nach: $xAs_2S_3,H_2S + BaCl_2 = xAs_2S_3,BaS + 2HCl$. Durch Salze vierwertiger Metalle, wie Pt oder Zr, wird eine verd. Lsg. nicht koaguliert. LINDER u. PICTON (*J. Chem. Soc.* **87**, 1906; *C.-B.* **1906**, Ia, 432).

Weitere Angaben über die Koagulationskraft von Elektrolyten, LINDER u. PICTON (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 63; *C.-B.* **1895**, II, 507).

4. *Verbindungen des As_2S_3.* a) *Mit Wasser.* $As_2S_3,6H_2O$. (*Arsentrisulfidhydrat.*) — Wird beim Trocknen von durch H_2S aus chlorwasserstoffsaurer Lsg. von As_2O_3 gefälltem Sulfid bei gew. Temp. in einem Luftstrom, dessen relative Feuchtigkeit etwa 70% beträgt, erhalten. (Trocknet man den Nd. im Vakuum bei 20° oder bei 100°, so wird er wasserfrei.) — Staubfeines, etwas heller gefärbtes Pulver als das wasserfreie Sulfid. $D.^{25.6}$: 1.8806; berechnet, wenn As_2S_3 = 3.45 und H_2O von 25.6° = 0.9971 angenommen wird, 1.975. Zerfällt durch Druck (6000 bis 7000 Atm.) in As_2S_3 und Wasser. Ber. für $As_2S_3,6H_2O$: 30.50% H_2O. Gef. 30.35% H_2O. SPRING (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 185).

b) *Mit Schwefelwasserstoff.* — 1. In der Flüssigkeit, welche man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lsg. von As_2O_3 in $KH_5C_4O_6$ erhält, findet man nach der Vertreibung des ungebundenen H_2S durch einen Wasserstoffstrom mehr S, als der Formel As_2S_3 entspricht. Vgl. LINDER u. PICTON (*J. Chem. Soc.* **61**, (1892) 114). — 2. Der Nd., den man durch Eintragen einer chlorwasserstoffsauren oder essigsauren Lsg. von As_2O_3 in Schwefelwasserstoffwasser erhält, ist schwefelreicher als As_2S_3. Der S ist höchstwahrscheinlich als H_2S an das Sulfid gebunden, da erstens der Schwefelgehalt des Nd. durch Behandeln desselben mit CS_2 nicht vermindert wird, und zweitens ein Wasserstoffstrom bei 115° H_2S aus dem Nd. wegführt. Die gebundenen Schwefelwasserstoffmengen sind schwankend; die meisten der erhaltenen Werte führen zur Formel $8As_2S_3,H_2S$. LINDER u. PICTON.

c) *Sulfarsenite.* α) *Allgemeines.* — Dieselben können, soweit sie unter-

sucht sind, von folgenden hypothetischen einfachen und kondensierten sulfarsenigen Säuren abgeleitet werden, HILGER u. WEINLAND (6. Aufl. dieses Werkes, S. 590):

1) H_3AsS_3, *Orthosulfarsenige Säure.*
2) $H_4As_2S_5$, *Pyrosulfarsenige Säure.*
3) $HAsS_2$, *Metasulfarsenige Säure.*
4) $HAs_3S_5 = H_9As_3S_9 - 4H_2S$.
5) $H_6As_4S_9 = H_{12}As_4S_{12} - 3H_2S$.
6) $H_2As_4S_7 = H_{12}As_4S_{12} - 5H_2S$.
7) $H_2As_8S_{13} = H_{24}As_8S_{24} - 11H_2S$.
8) $HAs_9S_{14} = H_{27}As_9S_{27} - 13H_2S$.
9) $H_2As_{12}S_{19} = H_{36}As_{12}S_{36} - 17H_2S$.

Salze der Säuren 1, 2, 3, 5 mit Cu, Ag und Pb kommen in der Natur vor.

Außer den Salzen dieser Säuren gibt es noch basische, bei denen WEINLAND annimmt, daß sich an das Orthosalz, analog wie an andere Verbindungen Kristallwasser, ein oder mehrere Moleküle H_2S angelagert haben, in dem die Wasserstoffatome durch Metalle ersetzt sind: 10) $2H_3AsS_3,H_2S$; 12) $2H_3AsS_3,4H_2S$. Salze der Säure 10) sind die Arsenfahlerze, von der Säure 11) ist das Calciumsalz dargestellt (vgl. dieses).

β) Darstellung. — 1. Man treibt aus den Sulfarsenaten durch Glühen bei Luftabschluß einen Teil des S aus. BERZELIUS. — 2. Man sättigt die Hydrosulfide der Alkali- oder Erdalkalimetalle in wss. Lsg. mit As_2S_3, dabei entstehen unter Entwicklung von H_2S Salze der Säure $HAsS_2$, die man durch Abdampfen im Vakuum oder an der Luft in fester Form erhält. NILSON (*J. prakt. Chem.* [2] **14**, (1876) 28). Fügt man zu einer solchen Lsg. soviel Hydrosulfid hinzu, als der Orthosäure entspricht, so erhält man beim Verdunsten im Vakuum ein Salz der orthosulfarsenigen Säure oder der pyrosulfarsenigen Säure. Dies gilt nicht von den Alkalimetallen, denn bei Zusatz von weiterem Hydrosulfid zu einer Lsg. von Metasulfarsenit bildet sich auch beim Verdunsten im Vakuum Sulfarsenat, während As abgeschieden wird: $5K_3AsS_3 = 3K_3AsS_4 + 2As + 3K_2S$. NILSON. Mit NH_4SH vereinigt sich As_2S_3 zu $NH_4As_3S_5$, ungeachtet der zugesetzten Hydrosulfidmenge. NILSON. [Verwendet man Hydrosulfide, die der Luft ausgesetzt waren, also Polysulfid enthalten, so entstehen gleichzeitig Sulfarsenate. — Bei K und Na kann man statt der Hydrosulfide auch die Monosulfide anwenden. NILSON.] — 3. Man behandelt As_2S_3 mit den Hydroxyden der Alkali- oder Erdalkalimetalle in wss. Lsg.; hierbei wird gleichzeitig Alkaliarsenit gebildet; z. B. beim Kalium: $2As_2S_3 + 4KOH = 3KAsS_2 + KAsO_2 + 2H_2O$. (Die entstandene Lsg. entwickelt deshalb bei der Zers. durch starke Säuren keinen H_2S: $3KAsS_2 + KAsO_2 + 4HCl = 2KCl + 2As_2S_3 + 4H_2O$). — 4. Man löst As_2O_3 in Hydrosulfiden, wobei sich ebenfalls gleichzeitig Arsenit bildet: $As_2O_3 + 2KSH = KAsS_2 + KAsO_2 + H_2O$. BERZELIUS. Durch Kochen von As_2O_3 mit Natriummonosulfidlsgg. (1 Mol. As_2O_3 auf 2 Mol. Na_2S) entstehen verschiedene sulfarsenigsaure Salze. PREIS (*Ann.* **257**, (1890) 180). — 5. Man kocht As_2S_3 mit Alkalikarbonaten; es bilden sich Salze der Säure HAs_3S_5 neben As_2S_3 und einigen Arsenaten bzw. Sulfarsenaten (III, 2, 518). NILSON (*J. prakt. Chem.* [2] **14**, (1876) 2). — 6. Die Salze der kondensierten Säuren erhält man durch Einw. von W. auf die Metasulfarsenite, $RAsS_2$. NILSON. — 7. Die Orthosulfarsenite der Alkalimetalle erhält man als Ndd. durch Zusatz von A. zu Lsgg., die As_2S_3 und Alkalisulfid im Verhältnis der Pyrosalze, $R_4As_2S_5$, enthalten: $K_4As_2S_5 = K_3AsS_3 + KAsS_2$. Das gebildete Orthosalz zersetzt sich aber rasch. BERZELIUS. — 8. Die Sulfarsenite der übrigen Metalle stellt man aus den Alkalisulfarseniten durch Umsetzung mit dem betreffenden Metallsalz dar. BERZELIUS. — 9. Durch Zusammenerhitzen von As_2S_3 mit den Chloriden der Schwermetalle lassen sich viele Sulfarsenite darstellen, welche auch in der Natur vorkommen, z. B. solche des Ag, Pb und Cu. SOMMERLAD (*Z. anorg. Chem.* **18**, (1898) 420). — 10. Sulfarsenite

bilden sich ferner: a) Durch Einw. von H_2S auf Arsenite. — b) Durch Kochen von As_2S_2 mit KOH, wobei As ausgeschieden wird: $3As_2S_2 + 4KOH = 3KAsS_2 + KAsO_2 + 2As + 2H_2O$. Kühn. Nilson. — c) Durch Erhitzen von Alkaliarsenitlsgg. mit Schwefel. Senderens (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 511; *C.-B.* **1892**, II, 455). — d) Bei der Einw. von AsH_3 auf K_2S_3 bei 300 bis 350°, vielleicht nach: $2AsH_3 + 3K_2S_3 = 2K_3AsS_3 + 3H_2S$. v. d. Pfordten (*Ber.* **17**, (1884) 2897). — e) Durch Schmelzen von As_2S_3 mit Sulfaten und Kohle, mit Schwefelleber.

γ) *Eigenschaften.* — Die Sulfarsenite sind meist gelb oder rot, seltener blau, grün, das Ca-Salz $Ca_7As_2S_{10}$ ist farblos; die natürlichen sind meist bleigrau, zuweilen rot. Einige können schön kristallisiert erhalten werden, namentlich Pyrosulfarsenite ($R_4As_2S_5$), von Metasulfarseniten ($RAsS_2$) nur das Ca-Salz. — In fester Form sind sie in der Regel sehr beständig. — Bei Luftabschluß geglüht verlieren mehrere das As vollständig als As_2S_3, andere soviel, daß Orthosulfarsenit zurückbleibt; die Alkalisalze können ohne Zers. geglüht werden. Berzelius. — In wss. Lsg. sind nur die Alkali- und Erdalkalisulfarsenite zu erhalten. Die Lsgg. sind mehr oder weniger gelb, ihr Geschmack ist ekelhaft bitter. — Durch direkte Sättigung von Hydrosulfiden mit As_2S_3 entstehen Lsgg. von Metasulfarseniten; in festem, trockenem Zustande lösen sich diese jedoch in W. meist nur unvollständig, während ein saures Salz zurückbleibt. Die Metasulfarsenitlsgg. lassen sich ohne Zers. auch an der Luft abdampfen. Nilson. — Lsgg. von Orthosulfarseniten, die man durch Auflösen von As_2S_3 in Hydrosulfid im entsprechenden Verhältnis darstellen kann, halten sich nur im Vakuum und lassen sich darin auch ohne Zers. verdunsten, mit Ausnahme derer der Alkalisulfarsenite, welche hierbei in Sulfarsenate und As (siehe oben) zerfallen, eine Zers., die sämtliche Orthosulfarsenite an der Luft in wss. Lsg. erleiden. Nilson. — Beim Kochen verändern sich die Metasulfarsenitlsgg.: aus denen der Erdalkalimetalle scheidet sich As_2S_3, Berzelius, aus der von $KAsS_2$ kristallisiert KAs_3S_5 aus. Nilson. In den Lsgg. bildet sich, wenn sie an der Luft stehen, Thiosulfat. — Säuren zersetzen die Ortho-, Meta- und Pyrosulfarsenite; die zunächst freigemachten sulfarsenigen Säuren zerfallen sofort in H_2S, der entweicht, und niederfallendes As_2S_3. Da sowohl im Sulfarsenit als in der freien sulfarsenigen Säure dasselbe Jon enthalten ist, dessen Bestehen durch das andere Jon nicht beeinträchtigt wird, liegt der Grund dieses Zerfalls darin, daß der H_2S, der aus der freien Säure sich bilden kann, eine sehr wenig dissoziierte Verbindung ist, also in möglichst großer Menge entsteht. Ostwald (*Grundlagen d. anal. Chem.* **1901**, S. 165). — Die Salze der kondensierten sulfarsenigen Säuren werden von HCl nur unvollständig zersetzt, so besonders das Kaliumsalz KAs_3S_5 und einige Ca-Salze. Nilson. — Die Alkalisulfarsenite werden durch Kochen mit CuO vollständig in Arsenate übergeführt unter B. von Cu_2S. Berglund (*Ber.* **17**, (1884) 95). Durch Kochen mit $Cu(OH)_2$ entsteht ein Kupfersulfarsenit, das sich ausscheidet, während die hyazinthrote Lsg. neben Alkaliarsenit Kupferorthosulfarsenit enthält, das durch Säuren gefällt wird. Berzelius. — Ueberschüssiges Ag_2O entschwefelt die Sulfarsenite. Berzelius. — K_2S entzieht den natürlichen Sulfarseniten das As, Bunsen, dem Jordanit z. B. nach: $Pb_3(AsS_3)_2,PbS + K_2S = 4PbS + 2KAsS_2$. Sipöcz (*Tschermak's Min. Mitt.* **1873**, 132). — Bei der Elektrolyse der Alkalisulfarsenite wird das As an der Kathode ausgeschieden und gleichzeitig bildet sich Alkalihydrosulfid, Siemens u. Halske (*D. R.-P.* 67973 (1892); *Ber.* **26**, (1893) 622 Ref.).

d) *Sulfoxyarsenite.* — Man kennt nur ein hierhergehörendes Natriumsalz, $Na_8As_{18}O_7S_{24},30H_2O$; vgl. S. 472 u. 539, sowie die Verb. $Ba_5As_4O_2S_9,6H_2O$.

F. As_2S_5 (*Arsenpentasulfid, Fünffach-Schwefelarsen*). *Uebersicht*: 1. *Bildung und Darstellung*, S. 478. — 2. *Eigenschaften*, S. 479. — 3. *Verbindungen.* a) Mit Wasser, S. 479. — b) Mit Schwefelwasserstoff, Sulfarsensäure, S. 480. — c) Sulfarsenate, S. 480. — d) Sulfoxyarsensäuren, S. 482. — e) Sulfoxyarsenate, S. 482.

1. *Bildung und Darstellung.* — 1. Durch Schmelzen von As mit überschüssigem S (auf 1 Teil As 5 bis 8 Teile S) entsteht eine dunkelgelbgrün gefärbte, plastische M., welche allmählich hart wird und sich dann zu einem zitronengelben Pulver zerreiben läßt; digeriert man dieses Prod. in irgend einem Zustand mit NH_3, so bleibt blaßgelber, flockiger S ungelöst und aus der erhaltenen gelben Flüssigkeit fällen Säuren As_2S_5. — Beim Erhitzen des hornartigen Prod. destilliert zuerst reiner S, dann arsenhaltiger S und zugleich geht die Farbe des Destillates von einem durchsichtigen Gelb in ebensolches Orange und Rot über; unterbricht man die Destillation, sobald der S sich deutlich zu färben beginnt, so ist der Rückstand in NH_3 vollkommen oder fast vollkommen lösl. und besteht ebenfalls aus As_2S_5. [Digeriert man das hornartige Prod. mit CS_2, so bleibt nicht As_2S_5, sondern ein schwefelreicherer Körper zurück, der annähernd die Zusammensetzung AsS_5 besitzt.] GÉLIS (*J. prakt. Chem.* 8, (1873) 89). — 2. Durch Einw. von H_2S auf eine wss. Lsg. von H_3AsO_4, wobei zugleich As_2S_3 und S gebildet werden können. — Untersuchungen hierüber mit wechselnden Resultaten sind von BERZELIUS (*Pogg.* 7, (1826) 2), WACKENRODER, ROSE (*Pogg.* 107, (1859) 186), LUDWIG (*Arch. Pharm.* 1859, 32), PARNELL (*Chem. N.* 21, 133; *J. B.* 1870, 1007), BUNSEN (*Ann.* 192, (1878) 305), THIELE (*Ann.* 265, (1891) 65), NEHER (*Z. anal. Chem.* 32, (1893) 45) und besonders eingehend von BRAUNER und TOMIČEK (*Monatsh.* 8, (1887) 607), BRAUNER (*J. Chem. Soc.* 67, (1895) 532) und LE ROY W. MC. CAY (*Am. Chem. J.* 9, (1888) 174; 10, (1889) 459; 12, (1891) 547; auch *Z. anal. Chem.* 26, (1887) 635; 27, (1888) 632; ferner *Z. anorg. Chem.* 29, (1902) 46; auch *J. Am. Chem. Soc.* 24, 661; *C.-B.* 1902, II, 559) ausgeführt worden (vgl. S. 459): Nur As_2S_5 wird gebildet durch Einleiten eines raschen Stromes H_2S (ungefähr 300 Blasen in der Minute) in eine möglichst viel freie HCl (auf einen T. Arsensäurelsg. mindestens zwei T. HCl, D. 1.2, NEHER) enthaltende Arsensäurelsg. in der Kälte, BRAUNER u. TOMIČEK, NEHER. Je weniger HCl die Lsg. enthält, je langsamer der Schwefelwasserstoffstrom und je höher die Temp., desto mehr As_2S_3 wird gebildet, BRAUNER u. TOMIČEK. Abhängigkeit der Zusammensetzung des Nd. vom Gehalt der Lsg. an HCl:

%HCl	1.8	7.9	10.76	14.34	25.10	32.27
Zusammens. des Nd.	91% As_2S_5	As_2S_5 rein			58% As_2S_5	As_2S_5 rein.

USHER u. TRAVERS (*J. Chem. Soc.* 87, 1370; *C.-B.* 1905, II, 1484). — Noch bei 60° wird nur As_2S_5 gefällt, BUNSEN, BRAUNER u. TOMIČEK. Leitet man H_2S in eine reine Arsensäurelsg. bei gewöhnlicher Temp., so wird die Flüssigkeit im Laufe von 5 bis 15 Minuten opalisierend und milchig trübe, bei längerer Einw. (48 Stunden) fällt ein Gemenge von As_2S_5, As_2S_3 (13.44 bis 15.24%) und S nieder, BRAUNER u. TOMIČEK. Zusatz von Salzen zu den HCl-freien Arsensäurelsgg. vermehrt die B. von As_2S_3; so werden bei Ggw. von NH_4Cl 56.25% des As in As_2S_3 verwandelt; ist genügend HCl vorhanden, so erhält man reines As_2S_5. BRAUNER u. TOMIČEK. Verdünnung des H_2S mit anderen Gasen, z. B. Wasserdampf, begünstigt gleichfalls die Entstehung von As_2S_3, THIELE. — Man kann zur Darst. von reinem As_2S_5 auch folgendermaßen verfahren: Man bringt die HCl-saure Arsensäurelsg. in eine Flasche von etwa 150 ccm, füllt mit ausgekochtem W. auf und leitet bis zur Sättigung H_2S ein; die fest verschlossene Flasche stellt man hierauf eine Stunde lang ins Wasserbad und erhält so zusammengeballtes, leicht abzufiltrierendes, reines As_2S_5, MC. CAY (*Am. Chem. J.* 9, (1888) 174). — Die B. von As_2S_3 und S bei der Einw. von H_2S auf Arsensäurelsg. beruht höchst wahrscheinlich auf der intermediären B. von Sulfoxyarsensäure, H_3AsO_3S: ($H_3AsO_4 + H_2S = H_3AsO_3S + H_2O$), die zwar nur in wss. Lsg. zu existieren scheint (III, 2, 482), von der aber mehrere Salze bekannt sind; die sehr labile Säure zerfällt nach einiger Zeit schon bei gewöhnlicher Temp., rascher beim Erhitzen in As_2O_3 und S ($H_3AsO_3S = H_3AsO_3$

+ S). Kocht man eine mit H_2S in ungenügender Menge behandelte Arsensäurelsg., so scheidet sich S aus und in der Flüssigkeit ist As_2O_3 nachweisbar. Mc. Cay (*Am. Chem. J.* **10**, (1889) 459). Den Zerfall der Säure vermeidet man dadurch, daß man immer für einen Ueberschuß von H_2S sorgt, wodurch ihre Sauerstoffatome vollends durch S ersetzt werden. Mc. Cay. — 3. Durch Zers. einer verd. Lsg. eines Sulfarsenats mit HCl in der Siedehitze, Berzelius, Fuchs (*Z. anal. Chem.* **1**, (1861) 189); Nilson (*J. prakt. Chem.* **14**, (1876) 145). Diese Zers. ist nicht quantitativ, da sich auch Sulfoxyarsensäuren bilden.

Fällt man in der Kälte, so erhält man schwefelreichere Prodd., wohl infolge davon, daß der H_2S der zunächst freigemachten Sulfarsensäure beim Trocknen an der Luft oxydiert wird. — Beigemengter S läßt sich dem As_2S_5 durch wiederholte Behandlung mit CS_2 entziehen, Bunsen, zuweilen unvollkommen, Brauner u. Tomiček.

2. *Eigenschaften.* — Zitronengelbes Pulver, etwas heller als As_2S_3. — Kann ohne Veränderung auf 90 bis 95° erwärmt werden; an der Luft längere Zeit einer Temp. von 100° ausgesetzt, bedeckt es sich mit Kristallen von As_2O_3. Nilson. Bunsen sowie Neher trocknen bei 110° ohne Zers.; Brauner bei 107°. — Schmilzt schwieriger als S und ist nach dem Schmelzen dunkler, etwas rötlich, Berzelius. Bei stärkerem Erhitzen destilliert arsenhaltiger S und bei wiederholter Destillation wird der Rückstand immer schwefelärmer, bis er in As_2S_3 übergegangen ist. Gélis. Dissoziiert bei 500° in As_2S_3 und S_2. V. u. C. Meyer (*Ber.* **12**, (1879) 1112). — Im Vakuum oder über H_2SO_4 hält es hartnäckig W. zurück, das erst bei 90 bis 95° weggeht. Nilson. Vgl. unten bei 3). — Rötet vorübergehend Lackmuspapier, auf das es gelegt wird, wenn man Wasserdampf dagegen leitet. Berzelius. — Unl. in W., A., CS_2, HCl. Bunsen. — Beim Kochen mit W. geht As_2O_3 in Lsg. und S wird ausgeschieden. de Clermont u. Frommel (*Compt. rend.* **87**, (1878) 330). — Wird durch H beim Erhitzen reduziert. — Liefert beim Schmelzen mit Na_2CO_3 keinen Arsenspiegel, ein solcher wird jedoch durch Ueberleiten von H über das erhitzte Gemenge erzeugt; wie H wirkt auch Kohle. Rose (*Pogg.* **90**, (1853) 568). Vgl. S. 470. — Durch Schmelzen mit KCN und Na_2CO_3 entsteht gleichfalls ein Arsenspiegel, aber die Reduktion ist nicht wie beim Bi vollkommen, es bleibt Sulfarsenit unangegriffen. Rose (*Pogg.* **90**, (1853) 194). S. auch III, 2, 470. — Lösl. in Alkalien, in NH_3 vollständig, (wenn es rein ist), Alkalikarbonaten, Hydrosulfiden zu Sulfarsenaten, Sulfoxyarsenaten, Trisulfoxyarsenaten, worüber das Nähere unter Sulfarsenaten (vgl. S. 480). — Lösl. in Kaliumarsenat unter Abscheidung von S zu Monosulfoxyarsenat, in Natriumarsenat unter B. von As_2S_3. Nilson (*J. prakt. Chem.* **14**, (1876) 155). Siehe III, 2, 483.

	berechn.	Gélis.	Bunsen		Brauner u. Tomiček			
	Bunsen.	a	b	c	d	e	f	g
2As	48.39		48.84	48.58			48.30	48.34
5S	51.61	51.54	51.16	51.42	51.62	51.60		51.66
As_2S_5	100.00		100.00	100.00				100.00

a) Nach 1) mit NH_3 erhalten; b) und c) nach 2) in der Wärme mit überschüssigem H_2S gefällt; d, e, f in der Kälte nach 2) dargestellt, g in der Wärme nach 2) dargestellt.

3. *Verbindungen.* a) *Mit Wasser.* — Das aus verd., kochend heißer Natriumsulfarsenatlsg. mit HCl gefällte As_2S_5 hält im Vakuum und über konz. H_2SO_4 hartnäckig W. zurück und zwar annähernd ein Molekül auf 1 Mol. As_2S_5, so daß möglicherweise eine Säure $HAsS_3,HAsOS_2$ vorliegt. Nilson (*J. prakt. Chem.* **14**, (1876) 154). Bei 90 bis 95° verliert der Körper sein Wasser. — Mc. Cay (*Z. anal. Chem.* **34**, (1895) 728) konnte Nilson's Resultate nicht bestätigen. Bei seinen Versuchen entsprach der erhaltene Nd. genau der Formel As_2S_5.

			Nilson.	
2As	150	45.73	46.06	45.97
5S	160	48.78	49.34	48.32
H_2O	18	5.49	4.60	5.71
As_2S_5, H_2O	328	100.00	100.00	100.00

b) *Mit Schwefelwasserstoff.* H_3AsS_4 (*Sulfarsensäure*). — Soll nach Nilson (*J. prakt. Chem.* [2] 14, (1876) 145) der Nd. sein, der aus den Sulfarsenaten *durch Säuren in der Kälte* gefällt wird. Er soll die der Formel H_3AsS_4 entsprechende Arsen- und Schwefelmenge enthalten. CS_2 entzieht ihm zunächst keinen S, dies ist erst der Fall, wenn der H durch die Behandlung des Körpers an der Luft oxydiert ist. In seine Nähe gebrachtes Bleipapier wird geschwärzt. Bei seiner Lsg. in NH_3 und in Hydrosulfiden bleibt S zurück. — Diese Säure existiert jedoch nach Mc. Cay (*Z. anal. Chem.* 34, (1895) 728) nicht. Die Menge des bei der Zers. von Natriumsulfarsenat mit Säuren entwickelten H_2S und diejenige des gefällten Sulfids entsprechen genau den unter der Annahme, daß sich das Sulfid ausscheidet, berechneten. — Nilson fand 36.77 As und 62.87 S und berechnet daraus das Atomverhältnis 0.49 : 3.93.

c) *Sulfarsenate. α) Allgemeines.* — Dieselben leiten sich von folgenden hypothetischen Sulfarsensäuren ab: 1) H_3AsS_4, *Orthosulfarsensäure*, 2) $H_4As_2S_7$, *Pyrosulfarsensäure*, 3) $HAsS_3$, *Metasulfarsensäure*, 4) $H_5As_3S_{10}$ (= $H_{15}As_3S_{15}$ —$5H_2S$), 5) $H_{10}As_4S_{15}$ (= $H_{20}As_4S_{20}$—$5H_2S$).

Die in der Natur vorkommenden Sulfarsenate sind mit Ausnahme des Epigenits, eines basischen Kupfereisensulfarsenats, Orthosulfarsenate z. B. Cu_3AsS_4, Enargit; Ag_3AsS_4, Xanthokon.

β) Bildung und Darstellung. — 1. Man löst As_2S_5 in Hydrosulfiden in der Wärme und verdampft im Vakuum; bei den Alkalihydrosulfiden entstehen so Ortho- und Pyrosulfarsenate. Bei längerem Erwärmen der konz. Lsg. löst sich mehr As_2S_5, scheidet sich aber beim Erkalten der Lsg. größtenteils wieder aus. Berzelius. — NH_4SH liefert ein Salz der Säure 4) Calcium- und Magnesiumhydrosulfid ein solches der Säure 5). Baryum- und Strontiumhydrosulfid dagegen bilden Doppelsalze von Sulfarsenat mit Sulfarsenit, z. B. $2Ba_3AsS_4,Ba_2As_2S_5$. Nilson (*J. prakt. Chem.* [2] 14, (1876) 159). (Aus der wss. Lsg. von Kaliumpyrosulfarsenat fällt Alkohol K_3AsS_4, dem Verdampfungsrückstand des Filtrats entzieht W. $K_4As_2S_7$, während As_2S_5 ungelöst bleibt. Berzelius). — 2. Die Angabe von Berzelius, daß sich As_2S_5 in Alkalihydroxyd oder -karbonat zu Sulfarsenat und Arsenat löse, ist unrichtig. Vielmehr entstehen hierbei Sulfoxyarsenate (vgl. daselbst). — In NH_3 löst sich As_2S_5 zu Ammoniumsulfoxyarsenat und zu Ammoniumsulfarsenat, Mc. Cay (*Chem. Ztg.* 15, (1891) 476), auch zu Disulfoxyarsenat, Weinland u. Lehmann (*Z. anorg. Chem.* 26, (1902) 322); die gelbe Lsg. wird allmählich, rascher beim Erhitzen, farblos, ohne S abzusetzen, Mc. Cay; sie trübt sich nach einiger Zeit durch Ausscheidung von S und enthält dann Ammoniumarsenit, Flückiger (*Pharm. Viertelj.* 12, (1863) 330), wahrscheinlich infolge der Zers. des Ammoniumsulfoxyarsenats. — 3. Man digeriert As_2S_3 mit den Polysulfiden der Alkalimetalle oder As_2S_3 und S mit Alkalihydroxyden, auch mit NH_3, Berzelius; Eckert (*Pharm. Viertelj.* 13, 357; *J. B.* 1864, 238). — 4. Durch Einw. von H_2S auf Alkaliarsenate in wss. Lsg. Berzelius. Leitet man H_2S in eine konz. Lsg. von KH_2AsO_4, so entstehen KH_2AsO_3S, und As_2S_5, auch As_2S_3 und S treten auf. In verd. Lsg. lassen sich dagegen sämtliche Sauerstoffatome des KH_2AsO_4 durch S ersetzen, wenn man den H_2S längere Zeit in der Hitze einleitet und dann im Gasstrom erkalten läßt. K_2HAsO_4 und K_3AsO_4 gehen ebenfalls bei raschem Einleiten von H_2S in ihre verd. Lsgg. in der Wärme vollständig in Sulfarsenate über. Mc. Cay (*Am. Chem. J.* 12, (1890) 547). — 5. Man mischt die Lsg. eines Alkaliarsenats mit NH_4SH und verjagt den Ueberschuß desselben durch Destillation. Berzelius. — 6. Ist das Arsenat in W. unl., so löst man es in HCl und fällt daraus durch H_2S das

betreffende Sulfarsenat. BERZELIUS. — 7. Die Sulfarsenate der Schwermetalle stellt man durch Umsetzung von Alkalisulfarsenaten mit den Schwermetallsalzen dar, BERZELIUS. Man muß dabei einen Ueberschuß des Alkalisulfarsenates verwenden, da bei Ueberschuß von Schwermetallsalz die Sulfide dieser Metalle entstehen; einige davon, das Silber- und Quecksilbersulfarsenat, zersetzen sich schon beim Erwärmen der Flüssigkeit; Zusatz von KCN hat bei den Silbersalzen Reduktion zu Sulfarsenit zur Folge, PREIS (*Ann.* **257**, (1890) 196). — 8. Sulfarsenate bilden sich ferner noch bei folgenden Rkk.: a) Durch Schmelzen von As_2S_5 oder As_2S_3 mit Alkalihydroxyden, Karbonaten und Sulfiden; bei Anw. der Hydroxyde und Karbonate ist das Sulfarsenat mit Arsenat und Sulfat verunreinigt und während der Operation sublimiert ein Teil des Arsens. BERZELIUS. — b) Durch Kochen von As_2S_3 mit einer Lsg. von Na_2CO_3 erhält man neben anderen Verbb. Natriumsulfarsenat. NILSON (siehe III, 2, 472). — c) Beim Abdampfen einer Lsg., die drei Mol. Alkalihydrosulfid auf ein Mol. As_2S_3 enthält, im Vakuum oder an der Luft erhält man Orthosulfarsenat unter Arsenabscheidung. NILSON. — d) Durch Erhitzen von As_2S_2 mit Natriumsulfidlösung auf 100° im Rohr bildet sich unter Reduktion eines Teils des As_2S_2 zu As Natriumsulfarsenat. GEUTHER (*Ann.* **240**, (1887) 221). — 9. Bei Einw. von Natriumäthylat auf As_2S_5 entsteht im wesentlichen Natriumdisulfoxyarsenat und Natriumsulfarsenat, aber kein Natriumarsenat. WEINLAND u. LEHMANN.

γ) *Eigenschaften.* — Die Sulfarsenate sind gelb, rot oder braun, die natürlichen auch schwarz. — Die Orthosulfarsenate, sowie die Trisulfarsenate und Tetrasulfarsenate haben Neigung zur Kristallisation, die Meta- und Pyrosulfarsenate nicht. — Geschmack der wasserlöslichen ekelhaft bitter. — Sie sind luftbeständig. — Die Orthosalze des Li, K, Na und Ba lassen sich bei Luftabschluß bis zur Weißglut erhitzen, ohne zersetzt zu werden, und erstarren beim Erkalten zu einer gelben, in W. vollständig lösl. Masse. Die Pyro- und Meta-Salze verlieren beim Glühen S und verwandeln sich in Sulfarsenite. Das Hg-Salz sublimiert ohne Zers. Die übrigen Pyro- und Metasalze zerfallen beim Glühen zuerst in S und Sulfarsenit, welches seinerseits weiter in basisches Metallsulfid und As und S, die sich verflüchtigen, gespalten wird; beim Ca- und Mg-Salz bleibt etwas As zurück, bei den Schwermetallen verflüchtigt es sich vollständig. — Beim Glühen an der Luft verflüchtigen sich As_2O_3 und S resp. SO_2, bei den Alkalisalzen bleibt Sulfat, bei den Schwermetallsalzen Oxyd zurück. BERZELIUS. — Beim Glühen im H-Strom findet Reduktion (Spiegelbildung) statt. NILSON (*J. prakt. Chem.* **12**, (1875) 311). — Die Sulfarsenate der Alkali- und Erdalkalimetalle, sowie des Berylliums und Yttriums sind wasserlösl.; die Lsgg. sind farblos oder blaßgelb. An der Luft zersetzen sie sich um so langsamer, je konzentrierter und kälter sie sind, unter Abscheidung von S, As, As_2S_5 und unter B. von Arsenit und Thiosulfat resp. Sulfat. — Säuren, auch schwache, wie CO_2, entwickeln aus den Lsgg. der Alkalisulfarsenate H_2S und fällen in der Kälte Sulfarsensäure, in der Wärme As_2S_5. BERZELIUS, NILSON. — Auf Zusatz von überschüssigem Silbernitrat zu einer Lösung von Na_3AsS_4 fällt schwarzes Ag_2S nieder und im Filtrat entsteht durch Neutralisation mit Ammoniak ein gelber Nd. von Ag_3AsO_3. Wird dagegen die mit NH_3 versetzte Natriumsulfarsenatlösung mit überschüssigem $AgNO_3$ behandelt, so entsteht in der vom Ag_2S abfiltrierten Flüssigkeit durch Neutralisation mit HNO_3 ein rotbrauner Nd. von Ag_3AsO_4. NILSON (*J. prakt. Chem.* **14**, (1876) 157). PREIS (*Ann.* **257**, (1890) 196). Im zweiten Fall findet keine Reduktion statt, im ersten werden etwa 63 % des Gesamtarsens in As_2O_3 verwandelt, der Rest bleibt H_3AsO_4; setzt man HNO_3 zu, so bildet sich entsprechend der zugesetzten Säuremenge mehr As_2O_3. Der Grund dafür, daß im ersten Fall, bei Abwesenheit einer Basis (z. B. NH_3) As_2O_3 entsteht, im zweiten Fall, bei Ggw. der Basis, H_3AsO_4 erhalten bleibt, ist wahrscheinlich der, daß As_2O_3 eine sehr schwache Säure ist, die auch basische

Eigenschaften besitzt, z. B. der H_2SO_4 gegenüber, bei Anwesenheit einer Säure existenzfähiger sein und sich daher vorzugsweise bilden wird, während die Arsensäure, eine stärkere Säure, bei Ggw. einer Basis zu bestehen geneigter ist. Der im ersten Falle freiwerdende Sauerstoff ($Na_3AsS_4 + 8AgNO_3 + 4H_2O = 4Ag_2S + H_3AsO_3 + 5HNO_3 + 3NaNO_3 + O$) wird zur Oxydation von S verbraucht. PREIS. — Ueber das Verhalten des Na_3AsS_4 gegen Metallsalze vgl. auch HEUBACH (*Dissertation, Berlin* **1890**).

$Cu(OH)_2$ zersetzt die Alkalisulfarsenate in Alkaliarsenat und geht in CuS über; ein Teil des Cu bleibt als $Cu_3(AsS_4)_2$ im Alkalisulfarsenat gelöst. BERZELIUS. — Cu_2S, FeS, HgS, CdS sind gleichfalls mehr oder weniger löslich in Alkalisulfarsenaten. STORCH (*Ber.* **16**, (1883) 2015).

d) *Sulfoxyarsensäuren.* — In festem Zustande ist keine dieser Säuren isoliert worden. Die Monosulfoxyarsensäure, H_3AsO_3S, ist in Lsg. recht beständig, die Disulfoxyarsensäure, $H_3AsO_2S_2$, ist gleichfalls in Lsg. erhältlich, die Trisulfoxyarsensäure, H_3AsOS_3, zerfällt auch in Lsg. sofort.

α) H_3AsO_3S. (*Monosulfoxyarsensäure*). *Bildung.* — 1. Bei der Einwirkung von H_2S in einer zur Fällung des As als As_2S_5 unzureichenden Menge auf eine möglichst kalte, verd., angesäuerte Arsensäurelsg. Der event. ausgeschiedene höchst fein verteilte S wird durch Schütteln mit feuchtem Asbest und Filtration entfernt. MC. CAY (*Am. Chem. J.* **10**, (1888) 459; *Z. anal. Chem.* **27**, (1888) 632). Etwa vorhandenen freien H_2S vertreibt man durch einen Luftstrom oder bindet ihn durch Zusatz von $CuSO_4$, welches die Sulfoxyarsensäure nicht angreift. MC. CAY. — 2. Durch Zers. eines Salzes in verd. Lsg. in der Kälte durch Säuren. MC. CAY. — *Eigenschaften.* — Diese Lsg. ist in der Kälte ziemlich beständig, bei gewöhnlicher Temp. trübt sie sich allmählich, rascher beim Kochen durch ausgeschiedenen reinen S, während das Filtrat mit H_2S Arsentrisulfid liefert: $2H_3AsO_3S = 2H_3AsO_3 + S_2$. HCl und H_2SO_4 können ohne Veränderung im Ueberschuß zugesetzt werden. — H_2S ruft unmittelbar keinen Nd. hervor, erst nach Stunden. — $HgCl_2$ verursacht einen schweren, gelblichweißen Nd., $CuSO_4$ verändert die Lsg. nicht. Setzt man $AgNO_3$ zu, so fällt schwarzes Ag_2S nieder. MC. CAY.

β) $H_3AsO_2S_2$. (*Disulfoxyarsensäure*). — Entsteht in kleiner Menge bei der Einw. von H_2S auf mit Mineralsäuren schwach angesäuerte Lsgg. von Natriumarsenat, MC. CAY (*Ber.* **32**, (1899) 2474), resp. bei Einw. von viel überschüssigem H_2S auf eine Lsg. von H_3AsO_4 (vgl. $Na_3AsO_2S_2,10H_2O$) MC. CAY (*Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 46; auch *J. Am. Chem. Soc.* **24**, 661; *C.-B.* **1902**, II, 559).

Ueber die anderen Sulfoxyarsensäuren vgl. oben und bei den Na-Salzen derselben.

e) *Sulfoxyarsenate.* α) *Allgemeines.* — Nur die Monosulfooxyarsensäure bildet primäre, sekundäre und tertiäre Salze, von den anderen sind nur die tertiären Salze bekannt. Diese Salze sind sehr wohl definiert und in reinem Zustande erhältlich, und zwar sind die Natriumsalze am leichtesten zu isolieren, während die K- und NH_4-Salze sll. sind. Die drei Säuren geben auch Salze mit den Erdalkalimetallen, z. T. auch Alkalierdalkalidoppelsalze, dagegen keine mit Schwermetallen, da beim Versuche, diese darzustellen, meist Schwermetallsulfid abgeschieden wird. — Bezüglich der Darstellungsmethoden kann überall auf das Na-Salz verwiesen werden.

Man kennt noch einige Sulfoxyarsenate, welche nicht den genannten Säuren angehören. Es sind dies die Verbb.: $Na_6As_2O_5S_3$ und $Na_{12}As_4O_{11}S_5$. Da diese in anderen Salzen keine Analoga haben, so soll hier darauf verzichtet werden, sie auf besondere Säuren zurückzuführen. — Ueber ihre mutmaßliche Konstitution vgl. bei ihrer Beschreibung.

β) *Spezielles.* — Man kennt primäre, sekundäre und tertiäre Salze der Monosulfooxyarsensäure. — *Bildung.* — Die *primären* bilden sich: 1. Bei der Einw. von H_2S auf primäre Arsenate in k. wss. Lsg. BOUQUET u. CLOEZ (*Ann.*

Chim. Phys. [3] **13**, (1845) 44). — 2. Beim Kochen von As_2S_3 in einer Lsg. von K_2CO_3. NILSON. — 3. Beim Auflösen von As_2S_5 in Kaliumarsenatlsg. NILSON (*J. prakt. Chem.* **14**, (1876) 21 u. 155). — 4. Beim Lösen von As_2S_5 in NH_3 neben Sulfarsenat. MC. CAY (*Chem. Ztg.* **15**, (1891) 476). — 5. Durch Kochen einer Lsg. von tertiärem Arsenit mit der berechneten Menge Schwefel. WEINLAND u. RUMPF (*Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 45). — 6. Durch Umsetzung von Na_3AsO_3, auch von Na_2HAsO_3 mit Thiosulfaten. — 7. Aus Arsenit und Polysulfid. — 8. Aus Alkali- oder Erdalkalihydroxyd und As_2S_5 oder $As_2S_3 + S_2$. Literatur für 7. und 8. vgl. beim Na-Salz. — Nach den gen. Bildungsweisen entstehen als Nebenprodd. auch andere Sulfoxyarsenate. — 9. Die primären entstehen durch Zusammenreiben der tertiären mit Salicylsäure. Durch Zersetzen mit der berechneten Menge HCl ließen sich das entsprechende primäre und sekundäre Salz nicht, oder wenigstens nicht rein gewinnen. WEINLAND u. RUMPF. — Die *sekundären* und *tertiären* Salze bilden sich nebeneinander beim Kochen von As_2O_3 mit Natriummonosulfidlösung. PREIS (*Ann.* **257**, (1890) 180). — *Eigenschaften.* — Farblose Kristalle, in W. mehr oder weniger leicht lösl. — Säuren machen aus den Lsgg. die Monosulfoxyarsensäure frei, die sich beim Erwärmen zersetzt (s. oben). MC. CAY. — Ueberschüssiges $AgNO_3$ bewirkt unter Entschwefelung einen Nd. von braunem Ag_3AsO_4. PREIS. — Pb-Salze rufen in den Lsgg. der primären einen weißen Nd., der rasch schwarz wird, hervor. BOUQUET u. CLOEZ. $BaCl_2$ erzeugt in den Lsgg. der tertiären sogleich einen weißen kristallinischen Nd., bei den sekundären erst nach einiger Zeit. PREIS. Weitere Reaktionen vgl. die folgende Tabelle:

Verhalten des tertiären Natriumsalzes der Arsensäure und der sulfurierten Arsensäuren nach MC. CAY u. FOSTER (*Z. anorg. Chem.* **41**, (1904) 460):

Säure	Lsg. des tertiären Natriumsalzes					
	mit HCl	mit $BaCl_2$	mit $SrCl_2$	mit Mg-Mischung	mit $AgNO_3$	mit WEINLANDS Reag.*)
H_3AsO_4 weiß, kristallinisch.		In verd. Lsg. weißer Nd.	Weißer Nd.	Weißer kristallin. Nd.	Braunroter Nd.	
H_3AsO_3S nur in verd. Lsg. bekannt.	Trübung unter S-Abscheidung, besonders b. Erhitzen.	In verd. Lsg. weißer krist. Nd.	Weißer krist. Nd. (Würfel).	Kein Nd.	Schwarzer Nd.	Beim Kochen nach 3 Min. Trübung; später sehr kleiner Nd.
$H_3AsO_2S_2$ nur in sehr verd. Lsg. bekannt.	H_2S und beim Stehen gelber Nd.	In 0.3 %iger Lsg. sofort seidenglänzender Nd.	Kein Nd.	Kein Nd.	Schwarzer Nd.	Beim Kochen nach 1 Minute trübe; später bedeutender Nd.
H_3AsOS_3 nicht in Lsg. bekannt.	$H_2S + As_2S_5$ sofort in der Kälte.	In 0.3 %iger Lsg beim Stehen Trübung. In 0.5 %iger kleiner krist. Nd.	Kein Nd.	Kein Nd.	Schwarzer Nd.	Bei 75° schwerer orangeroter Nd.
H_3AsS_4 nicht in Lsg. bekannt.	$H_2S + As_2S_5$ sofort in der Kälte.	Kein Nd.	Kein Nd.	Kein Nd.	Schwarzer Nd.	In sehr verd. Lsg. sofort orangeroter Nd.

*) Eine Lsg. von 0.03 g des Na-Salzes in 10 ccm W. wird mit 2 ccm einer Lsg., welche aus 10 g Brechweinstein, 20 g $KNaH_4C_4O_6$ und 170 g Wasser bereitet ist, versetzt. WEINLAND u. LEHMANN (*Z. anorg. Chem.* **26**, (1901) 327).

Ueber die Mengenverhältnisse der bei Einw. von NaOH, Natriumäthylat, KOH, NH_4OH und $Ba(OH)_2$ auf As_2S_5 entstehenden verschiedenen Sulfoxyarsenate, sowie über eine Methode, dieselben im Gemisch zu ermitteln, vgl. WEINLAND u. LEHMANN (*Z. anorg. Chem.* **26**, (1901) 322). Die Auflösung verläuft wahrscheinlich nach: $4As_2S_5 + 24KOH = 3K_3AsS_4 + 3K_3AsO_2S_2 + 2K_3AsO_3S + 12H_2O$. WEINLAND u. LEHMANN, die Formulierung von MC. CAY (*Ber.* **32**, (1899) 2471): $As_2S_5 + 6NaOH = Na_3AsS_4 + Na_3AsO_3S + 3H_2O$ ist wahrscheinlich weniger richtig. Genau entsprechen beide Gleichungen nicht den Tatsachen, da sich bei der Rk. auch Na_3AsOS_3 bildet, WEINLAND u. LEHMANN.

II. Arsenoxysulfide. — Entstehen in wechselnder Zusammensetzung durch Erhitzen von Arsensulfiden im Wasserdampfstrom, REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [2] **62**, (1836) 384). — Durch Auflösen von As_2S_3 in einer wss. Lsg. von As_2O_3 in der Hitze und Abdampfen des Filtrats erhält man kristallinische Oxysulfide, CROSS u. HIGGIN (*Ber.* **16**, (1883) 1198). — As_2O_3 läßt sich mit As_2S_3 in jedem Verhältnis zusammenschmelzen und die Gemenge lassen sich auch destillieren, doch nicht ohne geringe Entw. von SO_2 und Reduktion von As; bestimmte Oxysulfide sind aus den Schmelzen bis jetzt nicht isoliert worden. HAUSMANN (*Ann.* **74**, (1850) 199), NILSON (*J. prakt. Chem.* **12**, (1875) 297).

III. Arsenososulfate. — Entstehen aus As_2O_3 und H_2SO_4 bzw. SO_3; die Kristalle werden auf Thonplatten von der Mutterlauge befreit. Sie sind sehr wenig beständig, namentlich die schwefeltrioxydreicheren. — Durch Erhitzen läßt sich das SO_3 aus ihnen vertreiben und reines As_2O_3, ohne eine Spur von As_2O_5, bleibt zurück. — An feuchter Luft, noch schneller durch W., zerfallen sie in As_2O_3 und H_2SO_4. — Die an SO_3 reicheren werden schon durch Tempp. unter 100° zersetzt. ADIE (*J. Chem. Soc.* **55**, (1889) 157). — Aeltere Literatur: VOGEL (*J. prakt. Chem.* **4**, (1835) 232); BUCHHOLZ (*Schw.* **15**, 337).

a) As_2O_3,SO_3. *Arsenylsulfat*, $O_2S(O—As=O)_2$. — Wurde in Kristalldrusen in Leitungskanälen von SO_2 in Schwefelsäurefabriken gefunden. REICH (*J. prakt. Chem.* **90**. (1863) 176), KOSSMANN (*Vortrag auf der Naturforscherversammlung zu Stettin* **1863**), ULRICH (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **1854**, 98). — 1. Man löst As_2O_3 in konz. H_2SO_4 in der Wärme, dampft ab und erhitzt, solange noch SO_3-Dämpfe fortgehen. Die entstandene glasartige M. entspricht obiger Zusammensetzung. STAVENHAGEN (*Z. angew. Chem* **6**, (1893) 284). — 2. Kristallisiert aus einer h. Lsg. von As_2O_3 in Schwefelsäure von einer der folgenden Konzentrationen: $9H_2SO_4,2H_2O$; $9H_2SO_4,4H_2O$; $9H_2SO_4,6H_2O$; H_2SO_4,H_2O. ADIE (*J. Chem. Soc.* **55**, (1889) 157). — Nach REICH bis 3 cm lange Tafeln, werden an der Luft feucht und lassen konz. H_2SO_4 ausfließen, bis schließlich As_2O_3 in Form der ursprünglichen Kristalle zurückbleibt. Verliert bei 225° allmählich SO_3, ADIE, während geschmolzenes As_2O_3 zurückbleibt. REICH.

	Ber. von ADIE u. STAVENHAGEN.	REICH.	STAVENHAGEN.	ADIE.	
As_2O_3	71.22	72.13	71.75	70.65	72.21
SO_3	28.78	27.81	27.69		26.19
As_2O_3,SO_3	100.00	99.94	99.44		98.40

b) $3As_2O_3,4SO_3,H_2O$. — Man erhitzt As_2O_3 mit konz. H_2SO_4, gießt ab und läßt teilweise erkalten; dabei scheidet sich die Verb. in starkglänzenden Kristallen aus, aus der Mutterlauge kristallisiert As_2O_3 in Oktaedern. LAURENT (*von* NICKLÈS *mitgeteilt J. Pharm. Chim.* [3] 55, (1863) 184; *J. B.* 1863, 230).

			LAURENT.
$3As_2O_3$	594	63.75	
$4SO_3$	320	34.30	35.2
H_2O	18	1.95	1.8
$3As_2O_3,4SO_3,H_2O$	932	100.00	

c) $As_2O_3,2SO_3$. — 1. Durch Umkristallisieren von d) aus konz. H_2SO_4. — 2. Durch Sättigung von konz. H_2SO_4 (98 %iger) mit As_2O_3. Ist bei 150° noch beständig, wird bei 170° zersetzt. Adie.

		Adie.	
As_2O_3	55.31		57.29
$2SO_3$	44.69	45.33	
$As_2O_3,2SO_3$	100.00		

d) $As_2O_3,3SO_3$. *Arsensulfat*, $As_2(SO_4)_3$. — Wurde in Kristallen in den Fugen des Mauerwerks eines Pyritofens, sowie in der Flugstaubkammer und in den Kanälen zwischen dem Kiesofen und dem Gloverturm auf der „Hermannia“ in Schönebeck gefunden. Reidemeister, von Stavenhagen a. a. O. mitgeteilt. — Bildet sich beim Erwärmen von As_2O_3 mit SO_3 auf 100° und Vertreibung des überschüssigen Anhydrids bei dieser Temp. Weber (*Ber.* **19**, (1886) 3186). — Scheidet sich aus der Mutterlauge von e) aus. Adie. — Die in den Oefen aufgefundenen Kristalle werden an der Luft rasch trübe und verlieren ihr SO_3. Stavenhagen.

	ber. von Adie u. Stavenhagen.	Weber.		Adie.	Stavenhagen. I.	II.	III.
As_2O_3	45.21	44.0	45.14	43.99	45.87	45.09	45.22
$3SO_3$	54.79				54.93	54.78	54.96
$As_2O_3,3SO_3$	100.00				100.80	99.87	100.18

e) $As_2O_3,4SO_3$. — Scheidet sich aus der Lsg. von As_2O_3 in erhitzter rauch. H_2SO_4 von 88.3 % Anhydridgehalt in feinen, glänzenden Nadeln ab. Schultz-Sellak (*Ber.* **4**, (1871) 112); Adie.

	ber. von Adie.	Schultz-Sellak.	Adie.	
As_2O_3	38.22	38.50	36.45	
$4SO_3$	61.78	61.40		61.01
$As_2O_3,4SO_3$	100.00	99.90		

f) $As_2O_3,6SO_3$. — Durch Erwärmen von As_2O_3 mit SO_3 auf 60°. Weber.

		Weber.		
As_2O_3	29.21	29.01	29.17	30.27
$6SO_3$	70.79			
$As_2O_3,6SO_3$	100.00			

g) $As_2O_3,8SO_3$. — Durch Erhitzen von As_2O_3 mit SO_3 im geschlossenen Rohr auf 100°. Adie.

		Adie.		
As_2O_3	23.63	21.27	22.41	24.2
$8SO_3$	76.37		76.06	
$As_2O_3,8SO_3$	100.00		98.47	

Arsen, Schwefel und Stickstoff.

Uebersicht: A. Arsentrisulfid-Ammoniak, S. 485. — B. Ammoniumsulfarsenite, S. 486. C. Arsenpentasulfid-Ammoniak, S. 486. — D. Ammoniumsulfarsenate, S. 486. — E. Ammoniumsulfoxyarsenate, S. 487. — F. Ammoniumarsensulfat, S. 488. —

A. *Arsentrisulfid-Ammoniak.* As_2S_3,NH_3. — Fein verteiltes As_2S_3 absorbiert langsam NH_3, ohne seine Farbe zu ändern, Berzelius; nach etwa drei Wochen ist es damit gesättigt, Bineau (*Ann. Chim. Phys.* [II] **70**, (1839) 264). — An der Luft verliert die Verb. das NH_3 rasch. — W. entzieht wenig Ammoniumarsenit und Ammoniumsulfarsenit. Berzelius.

			Bineau.
As_2S_3	245.7	93.53	93.5
NH_3	17.01	6.47	6.5
As_2S_3,NH_3	262.7	100.00	100.0

B. *Ammoniumsulfarsenite.* a) $(NH_4)_3AsS_3$. (*Ammoniumorthosulfarsenit*). — Man setzt A. zu einer Lsg. von As_2S_3 in NH_4SH und wäscht die sich abscheidenden Kristalle mit Alkohol. — Weiße, leichte, federähnliche Kristalle, welche an der Luft gelb werden, $(NH_4)_2S$ verlieren und in As_2S_3 mit einer Spur $(NH_4)_2S$ übergehen. Berzelius.

b) $NH_4As_3S_5,2H_2O$. — 1. Beim Verdampfen der mit As_2S_3 gesättigten Lsg. von NH_4SH, welche das Metasalz NH_4AsS_2 enthält, scheidet sich die Verb. zuerst gelb, später rot gefärbt aus. — 2. Man setzt zu der Metaarsenitlösung noch ein oder zwei Mol. NH_4SH und verdampft im Vakuum über KOH und H_2SO_4. — Rotes Pulver, aus kugelförmigen Aggregaten bestehend. — W. ist ohne Einw.; KOH löst unter Entw. von NH_3, beim Erhitzen unter Abscheidung eines dunklen Körpers; aus dieser Lsg. fällt HCl Arsentrisulfid. NH_3 löst gleichfalls, besonders in der Hitze. Gegen HCl auch in der Siedehitze verhältnismäßig beständig: die rote Farbe des Körpers bleibt bestehen und nur wenig H_2S wird frei. Nilson (*J. prakt. Chem.* **14**, (1876) 41).

Ammoniumsulfarsenite bilden sich ferner bei den III, 2, 476 beschriebenen Reaktionen, aber die dabei entstehenden Salze sind nicht näher untersucht.

Die von Berzelius für ein *Ammoniumsulfosalz des Arsendisulfids* gehaltene Verbindung muß nach den Untersuchungen Nilson's (*J. prakt. Chem.* [2] **14**, (1876) 6), nach denen dem As_2S_2 kein saurer Charakter zukommt, ein anderes Sulfosalz, vielleicht ein Trisulfarsenit, gewesen sein.

			Nilson.		
			nach (1)	nach (2)	
NH_3	17	3.87	3.93	3.86	4.54
H	1	0.23			
3As	225	51.25	51.49	50.47	51.12
5S	160	36.45	36.77	35.0	35.19
$2H_2O$	36	8.20			
$NH_4As_3S_5,2H_2O$	439	100.00			

C. *Arsenpentasulfidammoniak.* — As_2S_5 absorbiert NH_3 und verwandelt sich dabei in eine blaßgelbe Substanz; diese ist in W. lösl., und aus dieser Lsg. fällt allmählich ein rotgelbes Pulver nieder. — Verliert an der Luft in einigen Stunden sämtliches NH_3. Berzelius.

D. *Ammoniumsulfarsenate.* a) $(NH_4)_3AsS_4$. (*Ammoniumorthosulfarsenat*). — Man versetzt die Lsg. von As_2S_5 in überschüssigem NH_4SH bei mäßiger Wärme mit h. A. und schüttelt; beim Erkalten schießt das Salz in farblosen, nach dem Auswaschen mit A. ziemlich luftbeständigen Säulen an, die sich jedoch meistens oberflächlich gelb färben. Beim Erhitzen schmelzen sie; bei der Destillation geht zuerst W. und hierauf eine gelbe Flüssigkeit über, welche $(NH_4)_2S$ mit überschüssigem S enthält, während As_2S_3 zurückbleibt. Berzelius.

b) $(NH_4)_4As_2S_7$. (*Ammoniumpyrosulfarsenat*). — Ist nur in Lsg. bekannt, welche man durch Auflösen von As_2S_5 in NH_4SH in den berechneten Mengen erhält. Die Lsg. trocknet beim freiwilligen Verdunsten zu einer zähen, klebrigen, rotgelben M. ein, welche sich ohne Zers. nicht vollständig trocknen läßt. Verhält sich bei der Destillation wie a). Berzelius.

c) $(NH_4)_5As_3S_{10}$. — Man löst As_2S_5 in NH_4SH, filtriert von wenig ausgeschiedenem S ab und läßt die gelbe Flüssigkeit im Vakuum über H_2SO_4 eintrocknen. — Gelbe, amorphe, glänzende Masse. — Lösl. in Wasser. Nilson (*J. prakt. Chem.* **14**, (1876) 160).

			Nilson.
$5NH_4$	90	14.17	13.49
3As	225	35.43	34.92
10S	320	50.40	50.59
$(NH_4)_5As_3S_{10}$	635	100.00	99.00

d) NH_4AsS_3. (*Ammoniummetasulfarsenat*). — Bleibt bei der Darst. von a) in der alkoh. Flüssigkeit, ist aber hieraus nicht zu isolieren. BERZELIUS.

e) *Saurere Salze.* — Sehr saure Sulfarsenate entstehen nach BERZELIUS beim Kochen der wss. Lsg. von a) und b); unter Verflüchtigung von NH_4SH wird die Flüssigkeit bronzegelb und beim Erkalten scheiden sich die Salze als gelbe Pulver ab, z. B. $(NH_4)_2As_{24}S_{61}$.

E. *Ammoniummonosulfoxyarsenate.* a) $(NH_4)_3AsO_3S$. (*Tertiäres Salz*). α) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Man erhitzt eine Lsg. von $(NH_4)_3AsO_3$ unter Druck im Wasserbade mit fein verteiltem Schwefel; es bildet sich gleichzeitig Sulfarsenat und Arsenat, weshalb die Ausbeute gering ist; von den Verunreinigungen durch fraktionierte Kristallisation aus verd. A. zu trennen. Die Lsg. erscheint durch eine feinverteilte Substanz rot gefärbt und setzt beim Erkalten Krusten glänzender Blätter von $(NH_4)_3AsO_4$ ab. Durch fraktionierte Fällung der abgegossenen Flüssigkeit mit alkohol. NH_3 kann a), wenn auch schwer vollständig, von den anderen Salzen getrennt werden. Eine geringe Menge von a) wurde einmal erhalten, als die Lsg., nachdem A. keine Fällung mehr hervorrief, unter starker Abkühlung mit NH_3 gesättigt wurde. WEINLAND u. RUMPF (*Ber.* **29**, (1896) 1008; *Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 52). — Eine (nicht reine, vgl. S. 480) Lsg. des Salzes erhielt MC. CAY (*Chem. Ztg.* **15**, (1891) 476) durch Lösen von As_2S_5 in NH_3. — Kleine, farblose, seidenglänzende Blätter. Verliert an der Luft leicht Ammoniak wahrscheinlich unter Uebergang in $(NH_4)H_2AsO_3S$. Ll. in W.; zerfällt schon beim Kochen unter Verlust von NH_3 in As_2O_3 und Schwefel. WEINLAND u. RUMPF.

	Berechnet.	WEINLAND u. RUMPF. Gefunden.
NH_4	20.57	19.66
As	28.52	29.23
S	12.17	12.04
O	18.22	
H_2O	20.52	
$(NH_4)_3AsO_3S,3H_2O$	100.00	

β) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Man erhält eine Mischung von 20 g As_2O_3 und 21 g S in einem großen Porzellantiegel 10 Minuten lang im Schmelzen und übergießt die abgekühlte und pulverisierte Schmelze in einer Flasche mit 40 ccm NH_3-Lsg. und 100 ccm W. Nach tüchtigem Durchschütteln und 24-stündigem Stehen filtriert man und gibt zum Filtrat A., wobei sich ein Oel abscheidet, das nach dem Abheben im Scheidetrichter und Abkühlen in Eis zu einer kristallinischen M. erstarrt. — Eigenschaften wie die des Salzes mit drei Mol. Wasser. MC. LAUCHLAN (*Ber.* **34**, (1901) 2167).

	Berechnet.	MC. LAUCHLAN. Gefunden.
NH_4	19.22	18.62
As	26.69	26.76
S	11.39	11.44

b) $(NH_4)_2HAsO_3S$. (*Sekundäres Salz*). — Versetzt man die Mutterlauge, aus welcher sich $(NH_4)_3AsO_3S,4H_2O$ als Oel abgeschieden hat, mit mehr A., so scheidet sich ein kristallinischer Nd. ab. Verliert an der Luft NH_3 und wird gelb, färbt sich aber in einer NH_3-Atmosphäre wieder weiß. MC. LAUCHLAN.

	Berechnet.	MC. LAUCHLAN. Gefunden.
NH_4	18.75	18.90
As	39.06	39.36
S	16.66	16.34

F. $2(NH_4)_2O,As_2O_5,2SO_3,3H_2O$. (*Ammoniumarsensulfat*). — *Allgemeines.* — Die Verbb. des As_2O_5 mit Basen und SO_3, „Arsensulfate" genannt, bilden sich aus 2 Mol. der primären Alkaliarsenate durch Einw. von 1 Mol. H_2SO_4 und haben die allgemeine Formel $2R_2O,As_2O_5,2SO_3,3H_2O$. — Beim K entsteht aus 1 Mol. KH_2AsO_4 und 1 Mol. H_2SO_4 auch ein Verb. $5K_2O,As_2O_5,8SO_3,6H_2O$ (vgl. S. 521). — Die Konstitution entspricht derjenigen der analogen Phosphate. Vgl. Bd. II, 1.

Spezielles. — Man mischt eine Lsg. von 2 Mol. $(NH_4)H_2AsO_4$ mit 1 Mol H_2SO_4 und konzentriert. — Zusammengewachsene, harte Kristalle. — Beim Umkristallisieren aus W. erhält man im Gegensatz zu dem Verhalten der entsprechenden K- und Na-Verb. zunächst den Körper wieder und dann eine sehr saure Mutterlauge. — Ist keine Molekularverb. von $(NH_4)H_2AsO_4$ und NH_4HSO_4, sondern vielleicht $OAs:(OH)(ONH_4)(OSO_3NH_4)$, H_2O bzw. $As(OH)_3(ONH_4)(OSO_3NH_4)$. Vgl. Bd. II, 1, S. 146. FRIEDHEIM u. MOZKIN (*Z. anorg. Chem.* 6, (1894) 290).

		MOZKIN.
$2(NH_4)_2O$	18.98	18.02
As_2O_5	41.98	41.51
$2SO_3$	29.19	28.76
$3H_2O$	9.85	
$NH_4H_2AsO_4,NH_4HSO_4$	100.00	

Arsen und Selen.

Uebersicht: A. Arsenselenide, S. 488. — B. Ammoniumarsenselenat, S. 490. — C. Arsenselensulfide, S. 490.

A. *Arsenselenide.* — Schmelzendes Se löst As allmählich zu einer schwarzen, leicht schmelzbaren M. auf. BERZELIUS. — Nimmt man der Formel As_2Se_3 entsprechende Mengen, so bildet sich eine schwarze amorphe M., die sich in NaOH unter Zurücklassung bronzefarbener, schimmernder Blättchen löst. UELSMANN (*Ann.* 116, (1860) 122). — LITTLE (*Ann.* 112, (1859) 214) erhielt durch Zusammenschmelzen der beiden Elemente eine metallglänzende, spröde, leicht zu pulverisierende M., welche D. 4.75 zeigte und aus 57% As und 43% Se bestand. — Erhitzt man eine solche Mischung von As und Se, so beginnt sie bei Rotglut zu sieden; hat sie dann eine gewisse Zusammensetzung erreicht, so hört das Kochen auf und erst in der Weißglühhitze destilliert vollends die ganze Mischung und erstarrt zu einer braunschwarzen, glänzenden M. von muscheligem Bruch. BERZELIUS.

a) As_2Se. (*Arsenmonoselenid*). — Man schmilzt berechnete Mengen As und Se, jedoch mit einem geringen Ueberschuß von As, in einem Kaliglasrohr in einer N-Atmosphäre zusammen; die Vereinigung findet bei ca. 600° statt und es entsteht eine verhältnismäßig leicht bewegliche Schmelze, welche zu einem glasglänzenden Körper mit muscheligem Bruch erstarrt. Durch Sublimation in einem beiderseitig geschlossenen, mit N gefüllten, schwerschmelzbaren Glasrohr zu reinigen, wobei das überschüssige As sich oberhalb des As_2Se ansetzt. — Adiaphane, schwarze, metallglänzende, unvollkommene Kristalle mit schwarzem Strich; dreikantigen, 1 bis 2 mm langen, 0.5 mm breiten Lanzenspitzen vergleichbar; wenn nicht Zwillingsbildung vorliegt, hexagonal. — Unl. in den gebräuchlichen anorganischen und organischen Lösungsmitteln; konz. HCl und H_2SO_4 greifen nur sehr langsam an, konz. KOH oder NaOH zersetzen erst beim Kochen. DD. bei 950 bis 1050° der Formel As_2Se entsprechend.

Temp.:	617°	783°	909°	1002°	1159°
Dampfdichte:	15.48	10.82	8.758	8.02	7.55. (ber. 7.918.)

SZARVASY (*Ber.* **30**, (1897) 1244).

		SZARVASY.	
As	65.51	65.23	65.17
Se	34.49	34.11	34.06
As_2Se	100.00	99.34	99.23

b) As_2Se_3. (*Arsentriselenid*). — Wird aus schwach angesäuerten Lsgg. von As_2O_3 durch H_2Se gefällt. Der zuerst dunkelbraune Nd. ist nach dem Trocknen rotbraun. — Schmilzt bei 260° zu einer schwarzen Flüssigkeit, die amorph erstarrt. UELSMANN (*Ann.* **116**, (1860) 122). — Ueber Gleichgewichtszustände zwischen As_2Se_3 und H in der Hitze: PÉLABON (*Ann. Chim. Phys.* (7) **25**, (1902) 365). — Lösl. in HNO_3, zunächst unter Ausscheidung von rotem Se. — Alkalien lösen mit dunkelrotbrauner Farbe. — Selenoarsenite oder Selenoarsenate durch Lösen in Schwefelalkalien darzustellen gelang UELSMANN nicht, doch erhielten CLEVER u. MUTHMANN (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 137) ein Natriumsalz Na_3AsSe_3 (s. d.).

		UELSMANN.	
2As	38.76	—	—
3Se	61.24	60.41	60.89
As_2Se_3	100.00		

c) As_2Se_5. (*Arsenpentaselenid.*) — 1. Man schmilzt As und Se in einem Porzellantiegel fein pulverisiert nach berechneten Mengen (oder mit geringem Ueberschuß an Se in einer N-Atmosphäre, SZARVASY (*Ber.* **28**, (1895) 2654)) zusammen; die Vereinigung geht (bei 400°, SZARVASY) schnell von statten, die M. bläht sich auf und bildet eine homogene, grauglänzende (schwarze, SZARVASY) Flüssigkeit. CLEVER u. MUTHMANN (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 117). Durch Destillation im Vakuum, viel weniger gut durch Extraktion mit CS_2 zu reinigen. SZARVASY. — 2. Durch Zersetzung von $K_6As_2O_3Se_5,10H_2O$ in wss. Lsg. mit Säure. — Nach 1) spiegelglänzend, sehr spröde, äußerlich dem As_2Se_3 von UELSMANN gleichend. Gepulvert etwas heller als bei 100° reduziertes Se. Wird durch Erhitzen an der Luft zersetzt, wobei es zu einer grauglänzenden Flüssigkeit schmilzt, aus welcher rotes Selen und ein grauschwarzes Sublimat entweicht. Nach 2) braun bis braunrot, an der Luft unverändert haltbar. Das rotbraune Pulver wird beim Reiben metallisch glänzend. CLEVER u. MUTHMANN. — Molekulargröße durch Dampfdichtebestimmung bei 750 bis 800° As_4S_{10}; bei 1050 bis 1100° findet Zerfall in drei Moleküle statt. SZARVASY. [Da die Verb. As_2Se existiert, so ist Zerfall nach: $As_2Se_5 = As_2Se + 2Se_2$ wahrscheinlich. SZARVASY (*Ber.* **30**, (1897) 1244)]. — Ueber die Dampfdichte auch SZARVASY u. MESSINGER (*Ber.* **30**, (1897) 1345). — Löst sich in Alkali mit grüngelber Farbe auf und fällt beim Ansäuern unverändert (nur bei Abschluß von Sauerstoff, SZARVASY) wieder aus. Unl. in verd. SS. und in konz. HCl und H_2SO_4; HNO_3 oxydiert, wenn rauchend, schon in der Kälte, zu H_3AsO_4 und SeO_2. Geruch- und geschmacklos. Unl. in W., A., Ae., CS_2, usw. Löst sich in Alkalikarbonaten mit dunkelbrauner Farbe beim Erhitzen, fällt aber beim Erkalten eigentümlicherweise wieder aus. — As_2Se_5 bildet mit K_2Se ein Orthoselenoarsenselenid, K_3AsSe_4, eine Metaverbindung $KAsSe_2$, und mit K_2O ein Orthosalz $K_6As_2O_3Se_5,10H_2O$. — Ueber Sulfoselenosalze vgl. bei den Verbb. des As mit K, Na usw.

		CLEVER u. MUTHMANN.	SZARVASY. Mittel.
As	27.52	28.18	27.80
Se	72.48	71.61	71.92
As_2Se_5	100.00	99.79	99.72

B. *Ammoniumarsenselenat.* $2(NH_4)_2O,As_2O_5,2SeO_3,3H_2O$. — Wie das entsprechende Phosphat. — Eine aus den freien Säuren bestehende Verbindung ist nicht bekannt, wohl aber noch ein Rb- und ein K-Salz mit der Formel $2R_2O,As_2O_5,2SeO_3$, völlig den analogen Selenphosphaten gleichend, sowie ein K-Salz der Formel $3.5K_2O,As_2O_5,5SeO_3$, welches ohne Analogie ist. Näheres vgl. bei diesen. — WEINLAND u. BARTTHLINGCK (*Ber.* **36**, (1903) 1403).

		WEINLAND u. BARTTHLINGCK
$(NH_4)_2O$	16.23	15.88
As_2O_5	35.80	35.93
SeO_3	39.56	39.21
H_2O	8.41	
$2(NH_4)_2O,As_2O_5,SeO_3,3H_2O$	100.00	

C. *Arsenselensulfide.* a) *Vom dreiwertigen Arsen.* α) As_2Se_2S. — Wird durch Zusammenschmelzen der Elemente in berechneter Menge dargestellt. — Undurchsichtige, anscheinend kristallinische M., die unverändert destilliert werden kann. — Langsam in NH_4SH mit Hinterlassung eines geringen Rückstandes lösl. Die tiefgelbe Lsg. wird allmählich rot. Durch Säurezusatz erhält man eine braune Fällung, die 11 % S enthält (ber. 9.46 %). VON GERICHTEN (*Ber.* **7**, (1874) 29).

β) As_2SeS_2. — Wie a, α) zu erhalten. Rote, durchsichtige, homogene M. mit glänzendem, schwarzem Bruch. — Vollkommen lösl. in NH_4SH mit dunkelbraunroter Farbe; aus dieser Lsg. scheidet sich das Se im Laufe von zwei Tagen vollständig ab. In Ammoniumkarbonat löst es sich unter Zurücklassung von etwas Se auf. — Aus der Lsg. in $(NH_4)_2S$ fällen Säuren einen rotgelben Nd., der 23.10 % S enthält (ber. für As_2SeS_2 21.91). VON GERICHTEN.

b) *Vom fünfwertigen Arsen.* α) $As_2Se_3S_2$. — As_2S_2 und Se werden im berechneten Verhältnis in einem Glasrohr innerhalb einer N-Atmosphäre zusammengeschmolzen und das Produkt durch mehrfache Destillation im Vakuum gereinigt. So entsteht ein schwarzer, lebhaft glänzender Körper von muscheligem Bruch, in dünner Schicht mit purpurroter Farbe durchscheinend. — Aus der Lsg. in NaOH als roter, flockiger Nd. fällbar, welcher im Vakuum über H_2SO_4 zu einem roten Pulver zerfällt; dieses schwärzt sich bei 240°; nach dem Erkalten erstarrt, gleicht es dem durch Schmelzen erhaltenen Produkt. — So gut wie unl. in den gebräuchlichen anorganischen und organischen Lösungsmitteln, in Alkalihydroxyden und Hydrosulfiden mit gelber Farbe lösl. Die Lsg. in NaOH scheidet an der Luft Se ab, doch weniger rasch wie die von As_2Se_5; in der Lsg. befinden sich Sulfoseleno- (oder -oxy-)arsenate, wie solche von CLEVER und MUTHMANN dargestellt wurden. Die Dampfdichte bei 550 bis 600° beträgt 11.35; ber. für $As_2Se_3S_2$ 15.59, für $As_2Se_3 + S_2$ 7.79; wahrscheinlich ist ein Zerfall nach: $As_2Se_3S_2 = As_2S_3 + Se_2$. SZARVASY (*Ber.* **28**, (1895) 2659).

		SZARASVY.	
		Geschmolzen (Mittel)	Gefällt.
As	33.26	33.23	33.51
Se	52.54	52.10	52.13
S	14.20	14.26	14.01
$As_2Se_3S_2$	100.00	99.59	99.65

β) $As_2Se_2S_3$. — Durch Zusammenschmelzen von berechneten Mengen As_2S_3 und Selen in einer mit Stickstoff gefüllten Glasröhre. Unterscheidet sich von $AsSe_3S_2$ nur dadurch, daß es auch in dickerer Schicht mit purpurroter Farbe durchscheinend ist. Durch mehrfache Destillation im Vakuum zu reinigen. — Aus der Lsg. in NaOH mit HCl als orangeroter Nd. fällbar; eine solche Lsg. ist auch durch Kochen von alkalischer As_2S_3-Lsg.

mit Se erhältlich. Sie liefert beim Verdunsten zitronengelbe und weiße Kristalle, jedenfalls Sulfoseleno- oder Oxyselenoarsenate. Dampfdichte von $AsSe_2S_3$ bei 750° 6.402, ber. 13.964, der Zerfall findet jedenfalls nach: $As_2Se_2S_3 = As_2S_3 + Se_2$ oder $AsSe_2S + S_2$ statt. SZARVASY (*Ber.* **28**, (1895) 2660).

		Szarvasy. Geschmolzen (Mittel)	Szarvasy. Gefällt.
As	37.13	37.34	37.21
Se	39.09	38.70	38.70
S	23.78	23.78	23.66
$As_2Se_2S_3$	100.00	99.82	99.57

Arsen und Fluor.

A. *Arsentrifluorid.* $AsFl_3$. a) *Bildung.* — 1. Fl verbindet sich mit As bei gew. Temp. unter Entflammung. Es entsteht eine farblose, rauchende Flüssigkeit, deren wss. Lsg. drei- und fünfwertiges Arsen enthält; sie scheint demnach ein Gemenge von $AsFl_3$ und $AsFl_5$ zu sein (vgl. das folgende). MOISSAN (*Compt. rend.* **99**, (1884) 874). — 2. Auch aus $AsCl_3$ verdrängt Fl das Chlor. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 253). — Diese Reaktionen gelingen auch mit flüssigem Fluor. MOISSAN (*Compt. rend.* **136**, (1903) 786). — 3. Durch Einwirkung von Fl auf die Arsenide der Alkali- und Erdalkalimetalle. LEBEAU. — 4. Aus AgFl oder $PbFl_2$ und $AsCl_3$. MOISSAN (*Le Fluor et ses composés, Paris* **1900**, S. 190). — 5. Durch Einwirkung von trockenem HFl auf As_2O_3. DUMAS. — b) *Darstellung.* — 1. Man erhitzt geglühtes und gepulvertes $CaFl_2$ (1 T.) mit As_2O_3 (1 T.) und konz. H_2SO_4 (3 T.) in einer Platin- oder Bleiretorte. UNVERDORBEN (*Pogg.* **7**, (1826) 316), MC. IVOR (*Chem. N.* **30**, 169), MOISSAN (*Compt. rend.* **99**, (1884) 874). Die Destillation soll nicht zu lange fortgesetzt werden, da sonst eine andere, leichtere Flüssigkeit übergeht, die sich mit dem Fluorid nicht mischt. MOISSAN. — 2. Man erhitzt $AsBr_3$ mit NH_4Fl. MC. IVOR (*Chem. N.* **30**, 169; *Ber.* **8**, (1875) 1466).

c) *Eigenschaften.* — Farblose, leichtflüssige, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit. — D. 2.73, UNVERDORBEN; 2.66, MC. IVOR; 2.734, MOISSAN; bei 0/4° 2.6659, THORPE (*J. Chem. Soc.* **37**, (1880) 141 u. 327); beim Sdp. 2.4497, THORPE. — Erstarrt bei —8.5° zu einer kristallin. Masse. MOISSAN. — Sdp.: 63°, UNVERDORBEN; 64° bis 66°, MC. IVOR; 63° bei 752 mm, MOISSAN; 60.4°, THORPE. — Schlechter Leiter der Elektrizität. MOISSAN. — Geruch ähnlich dem des $SiFl_4$, nicht knoblauchartig. UNVERDORBEN. — Verdunstet rasch auf der Haut wie Ae.; die benetzten Stellen gehen in tiefe, eiternde Wunden über. — Rötet darübergehaltenes Lackmuspapier nur dann, wenn nicht alle Feuchtigkeit abgehalten ist. UNVERDORBEN. — Wird durch W. sofort in As_2O_3 und HFl zerlegt. DUMAS. — Mischt sich mit W. unter schwacher Temperaturerhöhung zu einer klaren Flüssigkeit, die Zn und Sn kaum angreift, wohl aber Glas. UNVERDORBEN. — Nach BERZELIUS wird $AsFl_3$ durch W. unter B. von As_2O_3 in Arsenfluorwasserstoffsäure übergeführt, welche mit Basen Salze liefert. — Löst J in geringer Menge mit purpurroter Farbe. MOISSAN. — Vereinigt sich mit Br zu einem kristallinischen Körper. MOISSAN. — Verbindet sich mit NH_3, UNVERDORBEN, nach BESSON zu einem weißen Pulver von der Zus. $2AsFl_3,5NH_3$ (vgl. S. 493). — PH_3 wirkt auf $AsFl_3$ ebenso ein wie auf die andern Arsenhalogenverbindungen (III, 2, 506). BESSON. — PCl_3 und $AsFl_3$ vertauschen ihr Halogen. MC. IVOR (*Chem. N.* **32**, (1875) 258); MOISSAN (*Compt. rend.* **100**, (1885) 272). — PCl_5 geht analog in Pentafluorid über. THORPE (*Ann.* **182**, (1876) 201). — Glas wird vorzüglich nur dann angegriffen, wenn Feuchtigkeit hinzutritt. UNVERDORBEN. Man kann es in Glas unzersetzt verdampfen, aber nicht auf Glas an freier Luft wegen deren Feuchtigkeit. Bei Dunkelrotglut wirkt es energisch

auf Glas nach: $3SiO_2 + 4AsFl_3 = 3SiFl_4 + 2As_2O_3$. MOISSAN. — $SiHCl_3$ reagiert schon bei gewöhnlicher Temp. heftig, indem sich einerseits $SiHFl_3$ bildet, andererseits die Rk. nach: $3SiHCl_3 + 4AsFl_3 = 3SiFl_4 + 2AsCl_3 + 3HCl + 2As$ verläuft. RUFF u. ALBERT (*Ber.* **38**, (1905) 54). — Greift Zn, Sn, $CaCO_3$ kaum merklich an. UNVERDORBEN. — Löst sich ohne Zers. in Bzl. MOISSAN. Mischbar mit A., Ae. und weniger gut mit fetten und flüchtigen Oelen unter mehr oder weniger weitgehender Zers. UNVERDORBEN. — Bei der Elektrolyse durch einen Strom von 25 Bunsenelementen scheidet sich das As rasch am negativen Pol ab, während sich am positiven ein Gas entwickelt, das Pt angreift. MOISSAN. — Enthält nach UNVERDORBEN 42,73 Fl und 57.27 As.

B. *Arsenpentafluorid.* $AsFl_5$. a) *Bildung.* — $AsFl_3$ absorbiert Fl unter Erwärmung. MOISSAN (*Le Fluor* usw., S. 136, *Compt. rend.* **99**, (1884) 874); RUFF u. GRAF (*Ber.* **39**, (1906) 67). — b) *Darstellung.* — In einer Retorte mit Rückflußkühler aus Pt, oder in einem ganz aus Glas, durch Zusammenschmelzen der einzelnen Stücke gefertigten Apparat, welcher vorzüglich getrocknet sein muß, mischt man $^2/_{10}$ Mol. gekühltes $SbFl_5$ mit $^1/_{10}$ Mol. gekühltem $AsFl_3$, kühlt auf -20^0 ab und setzt $^1/_4$ Mol. Br hinzu. Die Retorte ist mit einer Vorlage verbunden, welche nun mit flüssiger Luft gekühlt wird, während man den übrigen Apparat sich auf Zimmertemp. erwärmen läßt und schließlich noch $^1/_2$ Stunde im Wasserbade auf 55^0 erhitzt. Es destilliert nach: $2SbFl_5 + AsFl_3 + Br_2 = 2SbBrFl_4 + AsFl_5$ Arsenpentafluorid über, welches noch mit 1 bis 3 g Br gemischt ist. Zur Trennung von letzterem setzt man eine zweite Vorlage durch Anschmelzen mit Schwefel an, entfernt die Kühlung der ersten und kühlt die zweite Vorlage. Die Destillation geht bei Zimmertemp. vor sich und ist ev. nochmals zu wiederholen.

c) *Eigenschaften.* — Farbloses Gas. Verflüssigt sich bei -53^0 und 760 mm Druck, erstarrt bei -80^0 zu einer fast weißen M.. Molekulargewicht durch DD. 172.3 bis 173; ber. 170.25. — Löst sich klar in W. und Alkalilsgg. unter starker Wärmeentw. und bildet beim Austritt an die Luft mit der Feuchtigkeit derselben dicke, weiße Nebel, ähnlich SO_3. — Greift völlig trockenes Glas in der Kälte nicht an, die geringste Menge Feuchtigkeit oder HFl bewirkt jedoch lebhafte Rk. Mit trockenem Glas entsteht beim Erhitzen $SiFl_4$ und wahrscheinlich As_2O_5. — Si reagiert in der Kälte nicht, bei stärkerem Erhitzen entsteht As und $SiFl_4$. — S reagiert langsam in der Kälte, indem er sich orange, dann schwarz färbt, und eine klebrige M. bildet, die nach Halogenschwefel riecht, an der Luft aber den Geruch und die Farbe wieder verliert. — P gibt selbst beim Erwärmen nur wenig PFl_3. — J reagiert leicht in der Kälte. — Cu reagiert in der Kälte nicht, wird aber beim Erwärmen schwarz; Zn, Fe, Bi, noch stärker Pb und Hg bilden Fluoride und färben sich durch As-Abscheidung schwarz. W reagiert nicht. — Löst sich in flüssigem $AsFl_3$ unter gelinder Wärmeentw., entweicht aber wieder beim Erhitzen. A., Ae., C_6H_6 absorbieren das Gas unter Erwärmung, Terpentinöldämpfe bilden damit eine schwarze Rußwolke; trockenes Papier und Zucker werden nicht verändert, feucht werden sie rasch verkohlt. Paraffin und Wachs werden allmählich unter Schwärzung angegriffen. RUFF u. GRAF.

Verbindungen mit KFl und NH_4Fl erhält man durch Auflösen des betreffenden Arsenats in überschüssiger HFl und Verdampfen der Lsg. zur Kristallisation. MARIGNAC (*Arch. phys. nat.* **28**, (1867) 15; *Ann.* **145**, (1868) 248). Vgl. S. 493 u. 523.

$AsOFl_3$ ist nur in Verb. mit KFl bekannt. Der Körper entsteht aus Kaliumarsenat beim Behandeln mit wenig HFl und durch wiederholte Umkristallisation des $KFl,AsFl_5$ aus Wasser. MARIGNAC. Vgl. S. 523.

		Ruff u. Graf.	
As	44.05	44.62	43.74
Fl	55.95	55.40	
$AsFl_5$	100.00		

C. *Arsentrifluorid-Ammoniak.* $AsFl_3,3NH_3$, nach Unverdorben; $2AsFl_3,5NH_3$, nach Besson (*Compt. rend.* **110**, (1890) 1258). — 1. Man läßt $AsFl_3$ auf Ammoniumkarbonat einwirken. — Weiße zerreibliche M., ohne Zers. sublimierbar. Ohne Zers. lösl. in wenig kochendem W. und aus der Lsg. teilweise wieder auskristallisierend; beim Abdampfen der verd. Lsg. wird das Glasgefäß angegriffen und ein Teil der Verb. zersetzt sich, während der andere unzersetzt verdampft. Unverdorben (*N. Tr.* **9**, 1, 24; *Pogg.* **7**, (1826) 316). — 2. Man verdampft $AsFl_3$ in einer Ammoniakatmosphäre. — Feines, weißes Pulver. Wird durch W. zersetzt, die Lsg. wird sauer. Besson (*Compt. rend.* **110**, (1890) 1258). — Enthält nach Unverdorben 100 T. $AsFl_3$ auf 39.21 T. NH_3.

		Besson.	
		Ueber H_2SO_4 aufbewahrt.	
2As	42.98	41.89	
6Fl	32.67	34.43	
$5NH_3$	24.35	23.68	
$2AsFl_3,5NH_3$	100.00	100.00	

D. *Arsenpentafluorid-Ammoniumfluorid.* — Daß das dem $AsFl_5,KFl$ (III, 2, 523) entsprechende Ammoniumsalz existiert, ist wahrscheinlich, aber bei analoger Darstellungsweise konnte nur eine gummiartige M. erhalten werden. Marignac (*Arch. phys. nat.* **28**, (1867) 15; *Ann.* **145**, (1868) 248). — As_2O_3 löst sich in NH_4Fl beim Kochen in beträchtlicher Menge, scheidet sich aber beim Erkalten als solches wieder ab. v. Helmolt (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 150).

Arsen und Chlor.

Uebersicht: A. Arsentrichlorid, S. 493. — B. AsOCl, S. 499. — C. Arsentrichlorid-Ammoniak, S. 499. — D. NH_4Cl,As_2O_3, S. 499. — E. $2NH_4Cl,AsOCl$, S. 500. — F. AsSCl, S. 500. — G. $2AsSCl,As_2S_3$, S. 500. — H. $2AsFl_3,SCl_4$, S. 500. —

A. *Arsentrichlorid, Dreifach-Chlorarsen.* $AsCl_3$. I. *Geschichtliches.* — Das Arsentrichlorid wurde zuerst von Glauber im Jahre 1648 durch Destillation von As_2O_3 und NaCl mit H_2SO_4 dargestellt.

II. *Bildung.* a) *Aus Arsen.* — 1. As verbrennt im Cl bei gewöhnlicher Temp. mit rötlich weißem Licht unter B. von weißen Dämpfen von $AsCl_3$. — 2. Durch längere Einw. von HCl in der Siedehitze bildet es sich in geringer Menge. (*C.-B.* **1854**, 842). — 3. Durch Erhitzen von As mit S_2Cl_2; der freigewordene S kristallisiert beim Erkalten der Reaktionsflüssigkeit aus. Chevrier (*Compt. rend.* **63**, (1866) 1003). — 4. Durch Einw. von HSO_3Cl und SO_2Cl_2 auf gepulvertes As in der Wärme (am Rückflußkühler) unter Entw. von SO_2. Heumann u. Koechlin (*Ber.* **15**, (1882) 418 u. 1736). — 5. As wird durch PCl_5 sowie durch $POCl_3$ in $AsCl_3$ übergeführt; im ersten Fall unter Reduktion des PCl_5 zu PCl_3, im zweiten unter intermediärer B. von As_2O_3, das dann durch das überschüssige $POCl_3$ chloriert wird. Reinitzer u. Goldschmidt (*Monatsh.* **1**, (1881) 427; *C.-B.* **1881**, 493). — 6. As entzieht einigen Metallchloriden beim Erhitzen das Cl: dem $MgCl_2$, L'Hote (*Compt. rend.* **98**, 1491; *J. B.* **1884**, 1699), dem $HgCl_2$, dem NH_4Cl, Selmi (*Riv. chim. med. farm.* **2**, 444; *J. B.* **1884**, 1700). (Diese Rk. kann zur Entfernung des As aus Zn benutzt werden. Selmi.)

b) *Aus Arsentrioxyd.* — 1. Cl verwandelt As_2O_3 bei mäßigem Erwärmen in überdestillierendes $AsCl_3$ und in As_2O_5, Weber (*Pogg.* **112**, (1861) 624), $2As_2O_3As_2O_5$, Bloxam (s. III, 2, 453). — 2. Dem HCl gegenüber verhält sich

As_2O_3 wie eine Basis: es ist in wss. HCl löslicher als in reinem W. und trockener HCl wirkt auf gepulvertes As_2O_3 unter Wärmeentw. ein nach: $As_2O_3 + 6HCl = 2AsCl_3 + 3H_2O$. Wallace (*Phil. Mag.* [4] **1852**, 361; *J. prakt. Chem.* 58, (1853) 498). Vgl. auch S. 442. — 3. Beim Erhitzen von As_2O_3 mit S_2Cl_2 im Rohr auf 120° bilden sich $AsCl_3$ sowie SO_2, und S scheidet sich aus nach: $6S_2Cl_2 + 2As_2O_3 = 4AsCl_3 + 3SO_2 + 9S$. Prinz (*Ann.* **223**, (1884) 357), Oddo u. Serra (*Gazz. chim. ital.* **29**, II, 355; *C.-B.* **1899**, II, 1092). — 4. PCl_3 wirkt bei 110° bis 130° in der Art ein, daß unter Reduktion eines Teils des As_2O_3 zu Arsen P_2O_5 und $AsCl_3$ entstehen nach: $5As_2O_3 + 6PCl_3 = 4As + 3P_2O_5 + 6AsCl_3$. Michaëlis (*Jenaische Z.* **6**, 239; *J. B.* **1870**, 280). — PCl_5 reagiert nach: $As_2O_3 + 3PCl_5 = 2AsCl_3 + 3POCl_3$. Hurtzig u. Geuther (*Ann.* **111**, (1859) 172). — $POCl_3$ ist bei Tempp. bis 160° ohne Einw., Michaëlis; bei 250° jedoch findet Reaktion statt nach: $As_2O_3 + 2POCl_3 = 2AsCl_3 + P_2O_5$. Reinitzer u. Goldschmidt. — 5. Beim Erhitzen von As_2O_3 mit $SiCl_4$ auf 270° bis 280° (30 Stunden lang) erhält man SiO_2 und $AsCl_3$ nach: $2As_2O_3 + 3SiCl_4 = 3SiO_2 + 4AsCl_3$. Rauter (*Ann.* **270**, (1892) 250). — 6. Aus NH_4Cl wird beim Erhitzen mit As_2O_3 das NH_3 unter B. von $AsCl_3$ ausgetrieben. Luynes (*Compt. rend.* **44**, (1857) 1354).

c) *Aus As_2O_5 und H_3AsO_4.* — 1. Cl verwandelt As_2O_5 bei starker Hitze in $AsCl_3$. Weber (*Pogg.* **112**, (1861) 625). — 2. HCl reduziert H_3AsO_4 zu $AsCl_3$ nach: $H_3AsO_4 + 5HCl = AsCl_3 + 2Cl + 4H_2O$. Beim Erhitzen von Kaliumarsenat oder H_3AsO_4, H. Rose (*Pogg.* **52**, (1841) 64), mit NaCl und konz. H_2SO_4 entsteht unter Freiwerden von Chlor $AsCl_3$. Liebig u. Wöhler (*Pogg.* **11**, (1827) 149). — Wssr. HCl, D. 1.04, liefert über H_3AsO_4 destilliert zuerst ein arsenfreies Destillat, wenn aber die HCl konzentrierter wird, verflüchtigt sich $AsCl_3$. Fresenius u. Souchay (*Z. anal. Chem.* **1**, (1862) 448). — Erhitzt man HCl, D. 1.1, über H_3AsO_4 zum Sieden, so läßt sich in den Dämpfen Cl und im Destillat As nachweisen; mit der Zunahme der Konz. der HCl nimmt auch die Menge des gebildeten $AsCl_3$ zu. Mayrhofer (*Ann.* **158**, (1871) 326). — Von trockenem HCl wird As_2O_5 vollkommen in $AsCl_3$ übergeführt. Mayrhofer. — Die Reduktion ist auch mit weniger starker HCl vollständig, wenn $FeCl_2$, Fischer (*Ann.* **208**, (1881) 182; *Ber.* **13**, (1880), 1778), $FeSO_4$, Classen u. Ludwig (*Ber.* **18**, (1885) 1110), KJ, Gooch u. Danner (*Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 268), KBr, Gooch u. Phelps (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 123), Methylalkohol, Friedheim u. Michaelis (*Ber.* **28**, (1895) 1414) zugesetzt werden. Unter solchen Umständen geht bei der Destillation das As vollständig über. Die Verflüchtigung des $AsCl_3$ wird durch Destillation im HCl-Strom beschleunigt. Hufschmid (*Ber.* **17**, (1884) 2245). — 3. PCl_5 verwandelt As_2O_5 unter Chlorabgabe in Arsentrichlorid nach: $As_2O_5 + 5PCl_5 = 2AsCl_3 + 5POCl_3 + Cl_2$. Hurtzig u. Geuther (*Ann.* **111**, (1859) 173). — PCl_3 wirkt selbst bei 200° nicht ein. Michaëlis. — 4. Alkaliarsenate werden durch Glühen mit NH_4Cl in Chloride verwandelt, während das As vollständig als $AsCl_3$ fortgeht; beim Magnesiumarsenat und den Arsenaten der Schwermetalle geht nicht sämtliches As fort. H. Rose (*Pogg.* **116**, (1862) 453).

d) *Aus Arsensulfiden.* — 1. As_2S_2 und As_2S_3 gehen im Chlorstrom in Arsentrichlorid über, wobei sich der S zunächst als solcher abscheidet und hierauf erst allmählich chloriert wird. Nilson (*J. prakt. Chem.* [2] **12**, (1875) 327), s. III, 2, 470 u. 500. — Auch HCl ist bei längerem Kochen nicht ohne Einw. auf As_2S_3, es bilden sich $AsCl_3$ und H_2S (s. III, 2, 471). — 2. S_2Cl_2 gibt an As_2S_3 sämtliches Cl ab: $As_2S_3 + 3S_2Cl_2 = 2AsCl_3 + 9S$. Baudrimont (*Compt. rend.* **64**, (1867) 369). — 3. Durch Kochen mit über-

schüssigem $FeCl_3$ und mit HCl wird As_2S_3 vollkommen in $AsCl_3$ übergeführt, welches abdestilliert. RIEKHER (*N. Jahrb. Pharm.* **36**, (1871) 9); CLARK (*Ber.* **24**, (1891) 921 Ref.). — 4. Durch Erhitzen von As_2S_3 mit einigen Metallchloriden, so $HgCl_2$, LUDWIG (*Arch. Pharm.* [2] **97**, (1859) 23), CuCl, RAMMELSBERG, ferner einer Mischung von NH_4Cl (3 bis 5 Teile) und NH_4NO_3 (1 Teil), FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* **25**, (1886) 200).

e) *Aus anderen Arsenverbindungen.* — 1. AsH_3 wird durch längeres Durchleiten durch konz. HCl in $AsCl_3$ verwandelt. NAPOLI (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **18**, 190; *J. prakt. Chem.* **64**, 93; *J. B.* **1854**, 355). — 2. $AsFl_3$ und PCl_5 setzen sich bei gewöhnlicher Temp. glatt nach: $5AsFl_3 + 3PCl_5 = 5AsCl_3 + 3PFl_5$ um. THORPE (*Ann.* **182**, (1876) 201).

III. *Darstellung.* — 1. Man leitet Cl über As, das sich in einer Retorte befindet, und treibt das gebildete Chlorid durch schwaches Erwärmen in die Vorlage. Das Destillat wird durch Rektifikation über As vom überschüssigen gelösten Cl befreit. DUMAS. — 2. Man destilliert die gesättigte Lsg. von As_2O_3 in konz. HCl mit starker H_2SO_4. DAVY. — Bei der Dest. von As_2O_3 mit HCl, die mehr als 20 % HCl enthält, trennt sich das Uebergehende in zwei Schichten, eine untere, die aus $AsCl_3$, und eine obere, die aus arsentrichloridhaltiger HCl besteht. WALLACE. Beim Leiten von trockenem HCl über As_2O_3 bildet sich ebenfalls eine untere Schicht von $AsCl_3$, während sich darüber arsenhaltige HCl befindet. WALLACE. Läßt man die in der Hitze gesättigte Arsentrioxydlsg. in konz. HCl längere Zeit ruhig stehen, so trennt sich allmählich das $AsCl_3$ und scheidet sich als schwere Schicht ab. DE NEGRI (*Riv. chim. med. farm.* **2**, 385; *J. B.* **1884**, 365). — 3. Man unterwirft As_2O_3 mit NaCl, ($PbCl_2$, SELMI (*Ber.* **13**, (1880) 579)), und H_2SO_4 der Destillation. Man erhitzt 40.0 g As_2O_3 in einer Retorte mit 400.0 g konz. H_2SO_4 auf 80° bis 100° und trägt allmählich geschmolzenes NaCl in Stücken ein. Hierbei entwickelt sich wenig oder keine HCl; zuerst geht reines $AsCl_3$ über, dann wasserhaltiges, welches sich jedoch mit jenem nicht vermischt; dasselbe läßt sich durch Destillation mit viel H_2SO_4 in wasserfreies Chlorid verwandeln. DUMAS. — 4. Man destilliert ein Gemenge von As (1 T.) und $HgCl_2$ (6 T.) bei mäßiger Wärme. — 5. Man erhitzt ein Gemenge von einem Mol. As_2S_3 und 2 Mol. $HgCl_2$ in einer Retorte. LUDWIG.

IV. *Physikalische Eigenschaften.* — 1. Farblose, ölige, an der Luft rauchende Flüssigkeit. — Sehr giftig. — D. bei 0° 2.205, PIERRE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **15**, (1845) 325); 2.1766, WALLACE; 2.172, BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* **5**, [12] (1877) 34); bei 20° 2.1668, HAAGEN (*Pogg.* **133**, (1868) 295); bei 0/4° 2.2050, THORPE (*J. Chem. Soc.* **37**, 141 u. 327; *J. B.* **1880**, 20); beim Siedep. 1.91813, THORPE. — Erstarrt bei −18° unter deutlicher Volumenverminderung zu weißen perlmutterglänzenden Nadeln, BESSON (*Compt. rend.* **109**, (1889) 940); schmilzt bei −16°, HAASE (*Ber.* **26**, (1893) 1052). — Sdp.: bei 757 mm 133.8°, PIERRE; 132°, DUMAS; bei 754 mm 128°, HAAGEN; bei 760 mm 130.2°, THORPE. — Dampfdichte 6.301, DUMAS; berechnet für $AsCl_3$ 6.27. — Das Mol.-Gew. nach der Gefrierpunktsmethode in Nitrobenzol betrug 127 statt 180. WALDEN (*Z. physik. Chem.* **43**, (1903) 437). — Leitet die Elektrizität. BUFF (*Ann. Chim. Phys.* [3] **59**, (1860) 122). Leitfähigkeit bei 25° in Acetessigester $\mu_{1.8} = 0.087$, $\mu_{4.8} = 0.097$; in Nitrobenzol $\mu_{8.43} = 0.026$, $\mu_{16.9} = 0.042$. KAHLENBERG u. LINCOLN (*J. of Phys. Chem.* **3**, (1899) 26); LINCOLN (*ebendort* 464; *C.-B.* **1899**, I, 810; II, 1011). — Besitzt ein deutliches, wenn auch geringes Eigenleitvermögen von etwa $\lambda = 0.00000124$. WALDEN (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 214). Ionisiert vielleicht nach $AsCl_2^{\cdot} \mid Cl'$ oder $AsCl^{\cdot\cdot} \mid Cl_2''$ oder $As^{\cdot\cdot\cdot} \mid Cl_3'''$. Die Lsg. in vollkommen trockenem Benzol leitet nicht, gibt jedoch mit einer Lsg. von Cu-Oleat in Benzol sofort einen Nd. von $CuCl_2$, verhält sich also wie die Lsg. eines wahren Salzes in einem nicht ionisierenden Lösungsm

(*J. of Phys. Chem.* **6**, (1902) 9). — $AsCl_3$ ist ein gutes Ionisierungsmittel für binäre Salze, nicht aber für Salze vom Typus des CoJ_2 und für starke Säuren vom Typus der Tribromessigsäure. WALDEN (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 214). — Dielektrizitätskonstante = 12.8. WALDEN (*Z. physik. Chem.* **46**, (1904) 103); 12.35 bei 21°. SCHLUNDT (*J. of Phys. Chem.* **5**, (1901) 503). — Spezifische Refraktion 0.2732; Refraktionsäquivalent 49.50. HAAGEN (*Pogg.* **131**, (1867) 117). Refraktionsindex für Rot 1.592, Grün 1.6123, Violett 1.6248. HAAGEN (*Pogg.* **133**, (1868) 295).— Spez. Wärme des Dampfes 0.11224. REGNAULT (*Mém. de l'acad. des scienc.* **26**, (1862) 200). — Ausdehnung zwischen —14.9 und 130.2° = $1 + 0.00097907\,t + 0.0000009669\,5\,t^2 + 0.000\,000\,001\,7772\,t^3$ (wobei das Vol. = 1 gilt für t° = 0°), PIERRE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **20**, 5; *J. B.* **1847/48**, 63). — Verdampfungswärme: REGNAULT (*J. B.* **1863**, 77). — Durchgang der Elektrizität durch den Dampf: v. NATTERER (*Wied. Ann.* **38**, (1889) 663; *Monatsh.* **10**, (1889) 605). — Bildungswärme des flüssigen: 71.39 Kal., J. THOMSEN (*Ber.* **16**, (1883) 39), 74.60, BERTHELOT u. LOUGUININE, 69.40, BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **15**, (1877) 209); Lösungswärme vgl. unten.

V. *Chemisches Verhalten.* — Reagiert sauer. WALLACE. — Wird es dampfförmig mit Sauerstoff durch ein rotglühendes Rohr geleitet, so zersetzt es sich in Cl und in Oxychlorid. BERTHELOT (*Compt. rend.* **86** (1878) 863). — Löslich in konz. HCl; wird durch H_2SO_4 aus dieser Lsg. ölartig ausgeschieden. WALLACE. ($CaCl_2$ scheidet $AsCl_3$ aus, das AsOCl enthält. WALLACE.) — Ein Mol. braucht zur Lsg. 9 Mol. W.; die entstandene Lsg. hat die D. 1.53; ihr können noch weitere 9 Mol. W. zugesetzt werden (D. 1.346). Fügt man mehr W. hinzu, so scheidet sich ein Teil des As als As_2O_3 aus, während der andere als $AsCl_3$ gelöst bleibt. Bei der Vermischung mit W. findet beträchtliche Wärmeentwicklung statt. WALLACE. — $AsCl_3 + Aq = H_3AsO_3Aq + 3HClAq + 17.6$ Kal. THOMSEN. — Letztere Lsg. erhält man direkt aus As_2O_3 und verd. HCl. Da sich in HCl mehr As_2O_3 löst als in W., so enthält diese Lsg. das As als $AsCl_3$ und zwar in dissoziiertem und nicht dissoziiertem Zustande. OSTWALD (*Grundl. der Anal.*, 3. Aufl., S. 170). Sie ist ohne allen Rückstand flüchtig; destilliert man daher arsenhaltige HCl, so findet sich im Destillat das As wieder. — P ist völlig ohne Einw.; über die Rk. mit P bei Ggw. von $AlCl_3$ vgl. As_4PO_2. RUFF (*Ber.* **34**, (1901) 1753). — H_2S reagiert selbst mit sd. $AsCl_3$ nicht, wohl aber nach Zugabe von $AlCl_3$ unter B. von HCl und As_2S_3. RUFF (*Ber.* **34**, (1901) 1753).

Beim Einleiten von H_2S in $AsCl_3$ bilden sich Sulfochloride unter Entwicklung von HCl (s. III, 2, 500). OUVRARD. In Dampfform wird es vom H_2S nicht angegriffen. HURTER (*Chem. N.* **34**, (1876) 132, 162). — J wird von $AsCl_3$ aufgenommen: 100 T. $AsCl_3$ lösen bei 0° 8.42 T. J, bei 15° 11.88 T. J, bei 96° 36.89 T. Jod. Beim Erkalten der h. Lsg. scheidet sich das J wieder in schönen Kristallen aus. SLOAN (*Chem. N.* **46**, (1883) 194). — Wird $AsCl_3$ mit J auf 100° erhitzt, so erhält man beim Erkalten rote Kristalle, die Cl, J und As enthalten, und möglicherweise eine Verb. von $AsCl_3$ mit Chlorjod sind. Bei der Zers. mit $AgNO_3$ entsteht braunes Silberarsenat. GRAMP (*Ber.* **7**, (1874) 1723). — HJ und $AsCl_3$ gehen unter Wärmeentw. in das stabilere System AsJ_3 und HCl über. HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* **64**, (1867) 704). C_2H_5J verhält sich wie HJ. KOEHNLEIN (*Ann.* **225**, (1884) 176). — KBr verwandelt beim Erhitzen im Rohr unter Ausschluß von H und O zum Teil in $AsBr_3$. SNAPE (*Chem. N.* **74**, 27; *Ber.* **29**, (1896) 1101, Ref.) — $AsCl_3$ löst bei niederer Temp. viel Cl, gibt es aber leicht wieder ab sowohl bei höherer Temp. als beim Durchleiten eines Stromes indifferenten Gases (trockener Luft,

CO_2). MAYRHOFER (*Ann.* **158**, (1871) 326); JANOWSKY (*Ber.* **8**, (1875) 1636). Sättigt man es z. B. bei —20° mit Cl, so wird es grüngelb, aber durch einen Strom trockener Luft kann alles gelöste Cl wieder entfernt werden. MAYRHOFER. Bei —23° löst $AsCl_3$ bei gewöhnlichem Luftdruck soviel Cl, daß auf 1 At. As 4.3 bis 4.45 At. Cl kommen; läßt man nun die Temp. steigen, so geht alles gelöste Cl wieder fort, erst langsam, dann rasch:

							Atome Cl für ein At. As.
nach	2 Stunden	30 Minuten	von	—23°	bis	—19°	4.32
„	1 „	— „	„	—19°	„	— 6°	4.292
„	10 „	— „	„	— 6°	„	+15°	4.233
„	8 „	30 „	„	+15°	„	+24°	4.080
			bei	+37°			3.33.

SLOAN (*Chem. N.* **44**, (1881) 203). — Sättigt man $AsCl_3$ bei 0° mit Cl, so erstarrt es bei —30° unter beträchtlicher Kontraktion; sättigt man diese feste Substanz bei —30° mit Cl, so entsteht unter Volumvergrößerung eine gelbe Flüssigkeit, die bei —60° noch nicht fest wird. — Wirft man diese gegen —50° abgekühlte Flüssigkeit in W., so findet man nur dreiwertiges und kein fünfwertiges As. — Bringt man festes Cl mit festem $AsCl_3$ zusammen und läßt man die Temp. allmählich steigen, so siedet zuerst das Cl allein, dann verflüssigt sich das $AsCl_3$ und beide Flüssigkeiten mischen sich ohne anormale Wärmeentw. BESSON (*Compt. rend.* **109**, (1889) 940). — Aus diesem Verhalten geht hervor, daß sich das $AsCl_3$ nicht mit noch mehr Chlor verbindet; auch die Art der Einw. des HCl und des PCl_5 auf As_2O_5 (s. III, 2, 494) läßt auf die Nichtexistenz des $AsCl_5$ schließen. — Leitet man trockenes Cl in durch CO_2 gekühltes $AsCl_3$, so wird das $AsCl_3$ dabei grünlichgelb und flüssig. Unterbricht man dann den Gasstrom nach einigen Minuten, und entfernt das überschüssige Cl durch Ansteigenlassen der Temp. auf —31°, so soll angeblich die zurückbleibende Flüssigkeit As und Cl im Verhältnis 1:5 enthalten. Sie entwickelt bei Temperaturerhöhung Cl und erstarrt bei —40° zu gelben Kristallen. Bei —30° ll. in CS_2 und absol. Ae. Aus der ätherischen Lsg. scheidet sich bei niederer Temp. $AsCl_5$ angeblich unverändert wieder in gelben Prismen aus. BASKERVILLE u. BENNET (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 1070). Nach Untersuchungen von SMITH u. HORA (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 632) liegt auch hier nur ein Gemisch von $AsCl_3$ und Cl vor. Sie fanden nämlich bei der Untersuchung der Erstarrungspunkte von Gemischen von Cl und $AsCl_3$ die folgenden Werte:

Atome Cl auf 1 At. As:	3 00	3.31	4.23	4.57	4.91	5.00	6.24	6.40	8.99
Erstarrungspunkt:	—16.2°	- 22.8	—36.4	—42.5	—45.4	- 48.0	—53.0	—54.5	—59.5

Mischungen mit mehr als 9 At Cl erstarrten bei —72° noch nicht. Bei den angegebenen Tempp. erstarren die Mischungen nur teilweise, resp. sind sie vollständig geschmolzen. Völliges Erstarren findet erst bei viel niedrigerer Temp. statt. Die Mischung, welche der Formel $AsCl_5$ entsprechen würde, beginnt bei —48° zu erstarren, enthält jedoch bei —70° immer noch Flüssigkeit. Der in Kristallen ausfallende Anteil besteht nur aus $AsCl_3$, so daß dessen Schmp. mit zunehmender Menge beigemischten Cl zwar stetig sinkt, ohne daß jedoch Anzeichen für die Bildung von $AsCl_5$ zu bemerken sind. SMITH u. HORA. — Die Annahme DUMAS', daß die bei Einw. überschüssigen Chlors auf As sich schließlich bildende weiße kristallinische Substanz $AsCl_5$ sei, ist durch den Nachweis, daß diese Kristalle As_2O_3 sind, das seine Entstehung der geringen Feuchtigkeit des verwendeten Cl verdankt, hinfällig geworden; in möglichst trockenem Cl beobachtet man sie fast gar nicht. CAPITAINE (*J. Pharm.* **25**, (1839) 524). — $AsCl_3$ ist nicht Chlorüberträger. PAGE (*Ann.* **225**, (1884) 199).

NO_2 bewirkt Oxydation zu As_2O_5 unter B. von Stickstoffoxychloriden. GEUTHER (*J. prakt. Chem.* **8**, (1873) 854). — NH_3 wird unter Wärmeentw. reichlich aufgenommen und es resultiert ein weißer fester Körper. LIEBIG u. WÖHLER, PERSOZ. — PH_3 und $AsCl_3$ setzen sich glatt um zu AsP und HCl. V. JANOWSKY (*Ber.* **8**, (1875) 1636). Nach BESSON wirkt PH_3 schon in der Kälte auf $AsCl_3$ wie auf das AsJ_3 (III, 2, 506). — PCl_3 reduziert $AsCl_3$ bei Ggw. von W. zu Arsen. GEUTHER (s. III, 2, 422). — H_3PO_2 reduziert gleichfalls zu Arsen. JANOWSKY; ENGEL (*Ber.* **7**, (1874) 121); THIELE (*Ann.* **265**, (1891) 55). — $SiHCl_3$ bringt beim Erhitzen im Rohr auf 150° keine Veränderung hervor. RUFF u. ALBERT (*Ber.* **38**, (1905)

2235). — As_2O_3 wird von $AsCl_3$ zu Oxychlorid gelöst (s. III, 2, 499), HURTZIG u. GEUTHER; WALLACE. — AsH_3 reagiert analog dem Phosphorwasserstoff: Chlorwasserstoff bildet sich und Arsen scheidet sich aus. JANOWSKY (*Ber.* **6**, (1873) 219). — As_2S_3 bildet in der Wärme Sulfochloride. OUVRARD (III, 2, 500). — Beim Erhitzen von 3 Mol. CBr_4 mit 4 Mol. $AsCl_3$ im Rohr auf 150 bis 200° während 35 bis 60 Tagen gehen etwa 72 % des $AsCl_3$ in $AsBr_3$ über. GUSTAVSON (*Ann. Chim. Phys.* [5] **2**, (1874) 200).

Mg wirkt als Feile in der Kälte nicht auf $AsCl_3$ ein; in der Wärme jedoch oder auf Zusatz einiger Tropfen A. findet in schwach chlorwasserstoffsaurer Lsg. Zers. statt unter Abscheidung von As und B. von AsH_3. Die Zers. ist vollkommen, wenn das Mg in kompakten Stücken angewendet wird und die Lsg. nur schwach sauer ist. Im dampfförmigen $AsCl_3$ verbrennt geschmolzenes Mg langsam zu $MgCl_2$; die Röhrenwand wird dabei von Spiegeln und Blättern von As ausgekleidet. SEUBERT u. SCHMID (*Ann.* **267**, (1892) 237). In schwefelsaurer Lsg. soll nur AsH_3 entstehen. ROUSSIN u. COMAILLE (*Z. anal. Chem.* **6**, (1867) 100). — Sb, Bi, Zn, Cu, Sn, Pb und Fe überziehen sich mit As, welche Schicht die weitere Zersetzung hindert. FISCHER (*Pogg.* **9**, (1826) 261). — Hg zersetzt $AsCl_3$ bei gewöhnlicher Temp. sehr langsam unter Abscheidung eines graubraunen Pulvers. DUMAS (*Pogg.* **9**, (1826) 313). — $SnCl_2$ reduziert bei Gegenwart von HCl zu Arsen. — $AuCl_3$ löst sich in $AsCl_3$ ohne Zers. auf. L. LINDET (*Compt. rend.* **101**, (1885) 1492). —

VI. *$AsCl_3$ als Lösungsmittel für andere Stoffe; Verbindungen des $AsCl_3$.* — Löst sowohl anorganische Salze, als auch organische Körper. KJ, RbJ, $(CH_3)_4NJ$, $(C_2H_5)_4NJ$, $(CH_3)_3SJ$ lösen sich schon in der Kälte und geben bei geringem Erwärmen des Lösungsmittels gelbe, bei großem Ueberschuß des $AsCl_3$ violette Lsgg. Es lösen sich ferner HgJ_2 beim Erwärmen farblos, CoJ_2 violett, sublimiertes $FeCl_3$ intensiv gelb, AsJ_3 gelblich, SbJ_3 farblos. Von organischen Stoffen lösen sich leicht: Kohlenwasserstoffe, Säuren, Ketone, Ester, tertiäre Basen, wobei z. B. Chinolin eine farblose, Dimethylanilin eine gelbgrüne Lsg. gibt. WALDEN (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 214). — Löst bei mäßigem Erwärmen P auf, ohne dadurch leuchtend zu werden, und setzt ihn in der Kälte fast vollständig wieder ab. Löst ferner beim Erwärmen S fast in jedem Verhältnis, der aber beim Erkalten größtenteils wieder niederfällt. — Absorbiert das zehnfache Volumen $COCl_2$, das beim Vermischen des $AsCl_3$ mit W. wieder frei wird. DAVY (*Schw.* **10**, (1814) 332). Mischt sich mit absol. A. unter Erwärmung, DE LUYNES (*Compt. rend.* **50**, (1860) 831), desgleichen mit Ae. — Löst Olivenöl, Terpentinöl und Kolophonium. DAVY. — Löst sich in flüssigem Cyan, CENTNERSCZWER (*J. russ. phys. Ges.* **33**, (1901) 545). — Ueber Verbb. des $AsCl_3$ mit organischen Basen vgl. S. 514.

Die Halogenverbb. des Rb und Cs vereinigen sich mit $AsCl_3$ (bzw. $AsBr_3$ und AsJ_3) in saurer Lsg. zu isomorphen Doppelsalzen 3RCl, $2AsCl_3$. (Vgl. bei Arsen und Cäsium, Arsen und Rubidium).

	Berechn. von HEUMANN u. KOECHLIN.	DAVY.	WALLACE aus As_2O_3 u. HCl.	J. MAYRHOFER aus As_2O_5 u. HCl.	NILSON aus As_2S_2 u. Cl.
As	41.38	39.52	41.25	41.2	
3Cl	58.62	60.48	58.86	58.29	58.47
$AsCl_3$	100.00	100.00	100 11	99.45	

	THORPE aus $AsFl_5$ u. PCl_5.	KOECHLIN u. HEUMANN aus SO_3ClH u. As	KOECHLIN u. HEUMANN aus SO_2Cl_2 u. As.
As	41.10	41.70	
3Cl	58.47	58.63	58.81
$AsCl_3$	99.57	100.33	

B. *Arsenoxychlorid.* AsOCl. (*Chloroarsenige Säure* von WALLACE). — 1. Ein Mol. $AsCl_3$ löst in der Siedehitze ein Mol. As_2O_3. HURTZIG u. GEUTHER, WALLACE. Dieselbe Lsg. wird durch Einleiten von HCl in W., das As_2O_3 suspendiert enthält, erhalten, wenn man nur bis zum Verschwinden des As_2O_3 gasf. HCl einwirken läßt. WALLACE. Destilliert man diese Lsg. bis zum beginnenden Schäumen, so trennt sich der Rückstand in eine teigige M. und in eine flüssige Schicht. Die erstere entspricht obiger Zus.; sie ist durchsichtig bräunlich, bei niederer Temp. fest, aber doch weich; raucht an der Luft. Bei der Destillation geht $AsCl_3$ über und wenn die Temp. so hoch ist, daß As_2O_3 sublimieren würde, besteht der Rückstand aus $AsOCl,As_2O_3$. Die oben erwähnte flüssige Schicht ist eine Lsg. von As_2O_3 in $AsCl_3$. — 2. Aus einer Lsg. von $AsCl_3$ in der gerade hinreichenden Menge W. scheiden sich nach einigen Tagen sternförmig gruppierte Kristalle aus, welche $AsOCl,H_2O$ sind. — Das AsOCl bildet ein Ammoniumdoppelsalz (vgl. bei E.). WALLACE (*Phil. Mag.* [4] **16**, (1859) 358).

			WALLACE.				WALLACE.
As	75	59.29		As	75	51.90	51.80
O	16	12.65		O	16	11.07	
Cl	35.5	28.06	28.11	Cl	35.5	24.57	24.97
				H_2O	18	12.46	12.35
AsOCl	126.5	100.00		$AsOCl,H_2O$	144.5	100.00	

C. *Arsentrichlorid-Ammoniak.* — Der durch Einw. von NH_3 auf $AsCl_3$ entstehende feste Körper entspricht nach PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* **44**, (1830) 320) der Formel $AsCl_3$, $3NH_3$, nach H. ROSE (*Pogg.* **52**, (1841) 62) der Formel $2AsCl_3,7NH_3$, nach BESSON (*Compt. rend.* **110**, (1890) 1258) der Formel $AsCl_3,4NH_3$. — HUGOT (*Compt. rend.* **139** a, (1904) 54) erhielt statt dieses Körpers stets ein Gemisch von NH_4Cl und $As(NH_2)_3$, vgl. S. 464. — Man läßt zur Darst. $AsCl_3$ in einer NH_3-Atmosphäre längere Zeit unter häufigem Bewegen und später unter Umschaufeln stehen. BESSON. Weißes Pulver nach den meisten Autoren, schwachgelbes nach BESSON. — Beim Erhitzen verflüchtigt sich zuerst NH_3, dann die unzersetzte Verb. und schließlich Ammoniumchlorid. — Löst sich in W. allmählich unter Wärmeentw. und Verlust von NH_3. Die Lsg. hinterläßt bei freiwilligem Verdunsten einen fest an den Gefäßen haftenden, kristallinischen Rückstand, der aus 13.4% Cl, 58.1 As, 5.3 N und 2.3 H besteht, entsprechend der Formel $As_4N_2Cl_2H_{10}O_7$. PASTEUR (*J. Pharm.* **13**, (1848) 395). — Die k. wss. Lsg. wird durch H_2PtCl_6 nur teilweise gefällt. H. ROSE. — Heißes W. zersetzt in As_2O_3, NH_4Cl und NH_3. PASTEUR. — Die in der Hitze gesättigte wss. Lsg. gibt beim Abdampfen weiße Salzrinden, welche, sorgfältig gewaschen, As, Cl und NH_3 enthalten; A. entzieht dem letzteren Salz eine Verb., die in durchsichtigen Würfeln kristallisiert, gleichfalls As, Cl und NH_3 enthält, aber in W. leichter lösl. ist. — Konz. H_2SO_4 entzieht dem Arsentrichlorid-Ammoniak das NH_3. LIEBIG u. WÖHLER (*Ann.* **11**, (1834) 149). — Starkes NH_3 verwandelt in NH_4AsO_2. PASTEUR.

		H. ROSE.			BESSON. Ueber H_2SO_4 bis zur Gewichtskonstanz aufbewahrt.
2As	31.14	31.16	As	30.06	
6Cl	44.00	44.02	3Cl	42.685	41.67
$7NH_3$	24.86	24.82	$4NH_3$	27.254	27.04
$2AsCl_3,7NH_3$	100.00	100.00	$AsCl_3,4NH_3$	99.999	

PASTEUR legt dem Körper die Konstitutionsformel $2AsNH.Cl,4NH_4Cl$ bei, welche indessen nicht begründet ist.

D. NH_4Cl,As_2O_3. *Ammoniumchlorid-Arsentrioxyd.* — In 400 ccm einer Lsg., welche im Liter 147 g As_2O_3 und 17 g NH_3 in W. gelöst enthält, werden 16 g NH_4Cl unter Erwärmen gelöst. Bei langsamem Erkalten entstehen harte, glänzende, spröde Kristallkrusten. RÜDORFF (*Ber.* **19**, (1886) 2678).

	Bei 130° getrocknet.	RÜDORFF.
NH_4	7.17	7.16
Cl	14.09	13.86
As_2O_3	78.74	78.80
NH_4Cl,As_2O_3	100.00	99.82

Diese und ähnliche Verbb. (vgl. bei den Verbb. des As mit den Metallen und S. 453) lassen sich strukturchemisch von hypothetischen chlorarsenigen Säuren ableiten. Vgl. SCHIFF u. SESTINI (*Ann.* **228**, (1885) 72) und GRAHAM-OTTO-MICHAELIS (5. Aufl., II, 4b, 1535).

E. $2NH_4Cl,AsOCl$. *Ammoniumchlorid-Arsenoxychlorid.* (*Ammoniumchloroarsenit* von WALLACE). — Man setzt zu einer Lsg. von $AsCl_3$ in W. so viel HCl, daß sich kein AsOCl ausscheidet, und stellt ein Stück NH_4Cl hinein. Zuerst kristallisiert NH_4Cl aus, dann setzen sich lange, schneeweiße, glänzende Nadeln an, die über H_2SO_4 getrocknet werden. WALLACE (*Phil. Mag.* [4] **16**, (1858) 360).

			WALLACE.
As	75	32.12	32.23
$2NH_4$	36	15.42	15.23
3Cl	106.5	45.61	44.78
O	16	6.85	
$AsOCl,2NH_4Cl$	233.5	100.00	

F. AsSCl. *Arsensulfochlorid.* — Entsteht durch Erhitzen von 1 T. As_2S_3 mit 10 T. $AsCl_3$ im Rohr auf 150°; beim Erkalten setzen sich mikroskopische Nadeln an. — Leicht schmelzbar und flüchtig. Wird von h. W. langsam zersetzt. Lösl. in Alkalikarbonaten und in NH_3. OUVRARD (*Compt. rend.* **116**, (1893) 1516).

G. $2AsSCl,As_2S_3$. *Arsensulfochlorid - Arsentrisulfid.* — 1. Man leitet so lange getrockneten H_2S in der Kälte in $AsCl_3$ ein, bis die Entwicklung von HCl aufhört; der dabei entstandene Nd. wird, nachdem man ihn mit CS_2 behandelt hat, durch Schlämmen von einer amorphen Substanz befreit. — 2. Durch längeres Erhitzen von 1 T. As_2S_3 mit 5 T. $AsCl_3$ im Rohr auf 180°. — Nach 1) körniges Kristallpulver, nach 2) kleine, hellgelbe Kristalle. — Schmilzt gegen 120°. Verflüchtigt sich bei 300° unter Zers. Kochendes W. zersetzt in $AsCl_3$ (?) und As_2S_3. OUVRARD.

Die Chlorierungsprodukte des As_2S_3 d. h. $AsCl_3$ und SCl_2 wurden von H. ROSE (*Pogg.* **42**, (1837) 535) als miteinander zu $2AsCl_3,3SCl_2$ vereinigt angesehen. Die betreffende braune Flüssigkeit ist indessen durch nichts als Verb. charakterisiert, vielmehr ist sie als Gemenge anzusehen, da bei der Destillation wechselnde Mengen von $AsCl_3$ und SCl_2 übergehen und schließlich fast reines $AsCl_3$ zurückbleibt. NILSON (*J. prakt. Chem.* [2] **12**, (1875) 327). Aehnliche Gemenge werden durch Einw. von Cl auf As_2S_2 und As_2S_5 erhalten. (Vgl. S. 470 u. 494). NILSON.

H. $2AsFl_3,SCl_4$. *Arsentrifluorid - Schwefeltetrachlorid.* — Man vermischt in einem durch flüssige Luft gekühlten Schießrohr 1 Mol. SCl_4 und 2 Mol. $AsFl_3$ und schmilzt das Rohr zu. Nach dem Auftauen tritt Rk. unter beträchtlicher Wärmeentw. ein, wobei die M. schließlich erstarrt. Dieselbe kann weder durch Waschen noch durch Sublimation gereinigt werden, doch kann man beigemengtes überschüssiges $AsFl_3$ durch Erhitzen im Vakuum auf 100° und nachfolgendes Ausblasen der Dämpfe mit Cl entfernen. — Schwach gelb gefärbt, sehr hygroskopisch; zersetzt sich mit W. und NaOH unter Zischen. Greift Glas erst nach längerer Zeit an, verkohlt Paraffin bald. Verliert Cl in einem Strome von Luft, CO_2 oder Cl; zersetzt sich mit $SOCl_2$, CCl_4, CS_2, abs. A. und Ae. unter Abscheidung von S; zersetzt Ligroin, Bzl. und Toluol unter Verkohlung. H_2S fällt As_2S_3. RUFF u. THIEL (*Ber.* **37**, (1904) 4520).

		RUFF u. THIEL.		
As	34.25	34.28		34.33
S	7.30	7.65		7.95
Fl	26.03	26.11		25.92
Cl	32.42	32.15	32.95	32.43
$2AsFl_3,SCl_4$	100.00			

Arsen und Brom.

Uebersicht: A. Arsentribromid, S. 501. — B. Arsenoxybromid, S. 502. — C. Arsenoxybromid-Arsentrioxyd, S. 502. — D. Arsentribromid-Ammoniak, S. 503. — E. $NH_4Br,2As_2O_3$, S. 503. — F. $AsSBr,SBr_2$(?), S. 503.

A. *Arsentribromid, Dreifach-Bromarsen.* $AsBr_3$. a) *Darstellung.* — 1. Man setzt so lange gepulvertes As in kleinen Anteilen zu Br in einer Retorte, bis keine Entzündung mehr stattfindet; das vom überschüssigen As abdestillierte $AsBr_3$ erstarrt beim Erkalten. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* **38**, (1828) 319; *Schw.* **55**, (1828) 345). — 2. Man trägt gepulvertes As in eine Mischung von 1 T. Br mit 2 Teilen CS_2 ein und schüttelt bis zur Entfärbung; hierauf filtriert man vom unveränderten As ab und verdunstet zur Kristallisation. NICKLÈS (*J. Pharm. Chim.* [3] **41**, (1862) 143). — 3. Man leitet Bromdämpfe aus einer Retorte über überschüssiges As, welches sich in einem lang ausgezogenen Rohre aus schwerschmelzbarem Glase befindet, das in eine Vorlage mündet. JORY (*J. Pharm. Chim.* [6] **12**, 312; *C.-B.* **1900**, II, 1005).

b) *Physikalische Eigenschaften.* — Nach 1) farblose, strahlig kristallinische Masse, SERULLAS; nach 2) zerfließliche, farblose Prismen. NICKLÈS. — Läßt man das Geschmolzene langsam erkalten und gießt, sobald ein Teil erstarrt ist, das noch Flüssige ab, so bilden sich zollange Kristalle. WALLACE (*J. prakt. Chem.* **78**, (1859) 119). Geschmolzen schwachgelb, RETGERS. — Die erstarrte Schmelze bildet eine klare, strahlige Kristallmasse, aus säulenförmigen Kombinationen von {110}, {010}, {100} bestehend, mit undeutlicher polarer Begrenzung. WALDEN (*Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 374). Bei gewöhnlicher Temp. beim Schlagen und Schneiden sehr spröde, an der Luft ziemlich beständig und sich erst beim Feuchtwerden unter schwachem Rauchen zersetzend, WALDEN; geschmolzen schwach rauchend, SERULLAS; Geruch schwach aromatisch, an Säurebromide erinnernd, nicht arsenartig, WALDEN; (stark arsenikalisch, NICKLÈS). — Spez. Gew. 3.66, BÖDECKER; geschmolzen bei 25° 3.540, RETGERS. — Der Schmp. liegt zwischen 20 und 25°, SERULLAS; scharf bei 31°, WALDEN. — Sdp. 220°, SERULLAS; bei 760 mm 221°; bei 14 mm geht die Verbindung bei 92° ohne eigentliches Sieden über. WALDEN (*Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 374). — Bildungswärme: As + 3Br (gasförmig) = 59.1 Kal.; As + 3Br (flüssig) = 47.1 Kal. BERTHELOT (*Compt. rend.* **86**, (1878) 862).

Das Molekulargewicht in siedendem Brom erwies sich als einfach. BECKMANN (*Z. physik. Chem.* **46**, (1903) 853). Molekulare Gefrierpunktsdepression 206, TOLLOCZKO; 194.2, GARELLI u. BASSANI; 189, WALDEN. — Elektrische Leitfähigkeit $\lambda = 1.53 \cdot 10^{-10}$ bei 33°, WALDEN. Leitfähigkeit in flüssigem SO_2 nach WALDEN (*Z. physik. Chem.* **43**, (1903) 335) bei 0°:

v	101.4	925.3
Λ	0.249	2.347

$DE_{-35} = 9.3$ (überschmolzen); $DE_{-20} = 3.4$ (fest). WALDEN (*Z. physik. Chem.* **46**, (1904) 103). — Dem $AsBr_3$ kommt ein nennenswertes Ionisationsvermögen gegenüber binären Salzen zu, das aber kleiner ist, als das des $AsCl_3$. WALDEN (*Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 380). — Kryoskopische Untersuchungen in flüssigem $AsBr_3$: TOLLOCZKO (*Bull. Akad. Krakau,* Januar 1901); GARELLI u. BASSANI (*Atti dei Linc.* [5] **10**, (1901) I, 255). WALDEN (*Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 373). — In geschmolzenem $AsBr_3$ lösen sich leicht HgJ_2, AsJ_3, $SbCl_3$, SbJ_3, $POBr_3$, $SnBr_4$, SnJ_4, sowie organische Verbindungen (Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ketone, Ester usw.). Schwer lösl. sind KBr, $N(CH_3)_4Br$, NH_4CNS, wasserfreies $FeCl_3$, $AlCl_3$. Fast unl. sind wasserfreies $CoBr_2$, CoJ_2, MnJ_2,

CdJ$_2$, RbJ, RbJCl$_4$. WALDEN (*Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 374). Vgl. auch unten. — Löst sich in CS$_2$ und CH$_2$J$_2$. — Löst AsJ$_3$; die gesättigte violettrote Lsg. zeigt bedeutende Schmelzpunktserniedrigung; sie besitzt bei 15° das spez. Gew. 3.661. — SbJ$_3$ löst sich in warmem, flüssigem AsBr$_3$ zu einer dunkelroten Flüssigkeit; eine bei 37° erstarrende Lsg. zeigte bei 40° das spez. Gew. 3.720. — SbBr$_3$ wird gleichfalls reichlich davon aufgenommen; eine Lsg., die bei 47° schmolz, war hellgelb und zeigte das spez. Gew. 3.685. Die mit SbJ$_3$ gesättigte Lsg. nimmt noch viel AsJ$_3$ auf; eine Lsg., die bei 31° erstarrte, besaß das spez. Gew. 3.801. — SnJ$_4$ löst sich in AsBr$_3$ zu einer dunkeln Flüssigkeit vom spez. Gew. 3.73 bei 15°. [Diese Lsg. ist die schwerste bis jetzt bekannte Flüssigkeit.] Auch HgJ$_2$ wird von AsBr$_3$ gelöst. RETGERS (*Z. physik. Chem.* **11**, (1893) 342).

c) *Chemisches Verhalten.* — Zieht Feuchtigkeit aus der Luft an. — Zerfällt beim Erhitzen in einer Atmosphäre von O in freies Br und ein Oxybromid. BERTHELOT (*Compt. rend.* **86**, (1875) 865). — Wird von W. sehr rasch zersetzt in As$_2$O$_3$, HBr und ein Oxybromid. (Vgl. jedoch unter C.) SERULLAS. — Löst sich in ungefähr drei T. sied. W., bei Gegenwart von HBr in viel weniger; die siedend heiß bereitete Lsg. in W. setzt beim Erkalten As$_2$O$_3$ ab. WALLACE. — Durch Na$_2$S$_2$O$_3$ wird es zuerst in AsOBr übergeführt, nach kurzer Zeit jedoch in As$_2$S$_3$ verwandelt. NICKLÈS. — Verbindet sich mit NH$_3$, sowie mit Aminen in mehreren Verhältnissen. BESSON, LANDAU. — Beim Erhitzen von 4 Mol. AsBr$_3$ mit 3 Mol. CCl$_4$ im Rohr auf 150 bis 200° während 35 bis 60 Tagen gehen etwa 29 % AsBr$_3$ in Chlorid über. GUSTAVSON (*Ann. Chim. Phys.* [5] **2**, (1874) 200). — PH$_3$ wirkt auf das Bromid wie auf das Jodid (III, 2, 506). BESSON. — Bildet mit RbBr und CsBr Doppelbromide, welche den Doppelchloriden entsprechen. Vgl. S. 498.

		SERULLAS.
As	75	24.18
3Br	235.2	75.82
AsBr$_3$	310.2	100.00

B. *Arsenoxybromid.* AsOBr. (*Bromoarsenige Säure* von WALLACE.) — 1. Geschmolzenes AsBr$_3$ löst leicht As$_2$O$_3$; destilliert man das AsBr$_3$ ab, bis die Flüssigkeit ziemlich dick wird, so trennt sich diese beim Erkalten in zwei Schichten, deren obere AsOBr ist, während die untere ein Gemenge von letzterem mit As$_2$O$_3$ ist. WALLACE. — 2. Eine k. Lsg. von AsBr$_3$ in bromwasserstoffhaltigem W. gibt beim Verdunsten über H$_2$SO$_4$ weiße, perlglänzende Kristalle von kristallwasserhaltigem Arsenoxybromid, AsOBr,1.5H$_2$O. WALLACE. — 3. Man läßt Br auf Phenylarsenoxyd, AsOC$_6$H$_5$, einwirken. MICHAËLIS (*Ber.* **10**, (1877) 625). — Zerfällt beim Erhitzen in As$_2$O$_3$ und in AsBr$_3$, das sich verflüchtigt. WALLACE (*Phil. Mag.* [4] **1859**, 261).

			WALLACE.				WALLACE.
As	75	43.86		As	75	37.88	
Br	80	46.78	47.10	Br	80	40.40	40.55
O	16	9.36		O	16	8.08	
				1.5H$_2$O	27	13.64	
AsOBr	171	100.00		AsOBr,1.5H$_2$O	198	100.00	

C. 2AsOBr,3As$_2$O$_3$,12H$_2$O. *Arsenoxybromid-Arsentrioxyd.* (*Hydrierte bromoarsenige Säure* von WALLACE.) — Scheidet sich aus einer heiß gesättigten Lsg. von AsBr$_3$ in bromwasserstoffhaltigem W. beim Erkalten in Flocken aus. WALLACE (*Phil. Mag.* [4] **1859**, 261).

Bei der Zers. von AsBr$_3$ durch W. fallen Körper wechselnder Zusammensetzung nieder, welche durch Waschen mit W. oder A. immer mehr Br verlieren, so daß schließlich reines As$_2$O$_3$ zurückbleibt. Die Ndd. halten hartnäckig W. zurück und zerfallen beim Erhitzen in AsBr$_3$ und As$_2$O$_3$. SERULLAS.

			Wallace.
8As	600	52.08	
2Br	160	13.90	13.70
11O	176	15.27	
$12H_2O$	216	18.75	16.54
$2AsOBr,3As_2O_3,12H_2O$	1152	100.00	

D. *Arsentribromid-Ammoniak.* $AsBr_3,3NH_3$, Besson, und $2AsBr_3,7NH_3$, Landau; sind wohl ein und dieselbe Verbindung. — Hugot erhielt statt dessen stets $As(NH_2)_3$ (S. 464). — 1. $AsBr_3$ absorbiert NH_3, ohne seine Form zu verändern; es färbt sich dabei strohgelb. Ueber H_2SO_4 aufbewahrt besitzt der Körper die Zusammensetzung der ersteren Formel. Besson (*Compt. rend.* **110**, (1890) 1258). — 2. Beim Einleiten von NH_3 in eine Lsg. von $AsBr_3$ in Benzol fällt sofort in reichlicher Menge ein weißer Nd. aus, den man aus heißem absol. A. umkristallisiert. — Unschmelzbar; verliert beim Erhitzen NH_3 und sublimiert dann größtenteils, Landau, zerfällt beim Erhitzen auf 300° in As, N und NH_4Br. Besson. — Wird durch h. W. zersetzt. Kaltes W. löst allmählich; aus der Lsg. scheiden sich bei langsamer Verdunstung Kristalle von schwankender Zusammensetzung ab. Landau (*Inaug.-Diss.* Berlin 1888).

			Landau.
2As	149.8	20.04	
6Br	478.56	64.03	64.7
7N	98.07	13.11	12.7
21H	21.00	2.82	
$2AsBr_3,7NH_3$	747.4	100.00	

$AsBr_3$ absorbierte 13.66, 14.51, 13.89 % NH_3; ber. 13.93. Besson.

E. $NH_4Br,2As_2O_3$. *Ammoniumbromid-Arsentrioxyd.* — Ammoniak, D. 0.935, wird mit dem doppelten Vol. W. verdünnt, auf etwa 60° erhitzt und mit As_2O_3 gesättigt (100 ccm dieser Lsg. enthalten 14.7 g As_2O_3 u. 17 g NH_4). 400 ccm dieser Lsg. werden nach Zusatz von 100 ccm W. erwärmt und 14.5 gr NH_4Br hinzugefügt. — Glänzende, harte Kristalle, die u. Mk. als sechsseitige oder auch zwölfseitige kurze Säulen erscheinen; bei 200° noch klar und durchsichtig, bei 230° trüben sie sich. Rüdorff (*Ber.* **19**, (1886) 2678).

		Rüdorff.
NH_4	3.65	3.66
Br	16.17	16.05
$2As_2O_3$	80.18	80.24
$NH_4Br,2As_2O_3$	100.00	100.05

F. $AsSBr,SBr_2$? *Arsensulfobromid-Schwefeldibromid.* — Scheidet sich aus einer Lsg. von wenig As in SBr_2 beim Abkühlen auf —18° aus. — Dunkelrote Kristalle, die bei —17° zu einer roten Flüssigkeit schmelzen. D. 2.789. — W. zersetzt in As_2O_3, HBr und Schwefel. Hannay (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 284).

		Hannay.	
As	19.79	20.43	20.07
2S	16.88	16.00	16.23
3Br	63.33	63.51	64.24
$AsSBr,SBr_2$	100.00	99.94	100.54

Arsen und Jod.

Uebersicht: A. *Arsenjodide.* a) AsJ, S. 503. — b) AsJ_2, S. 504. — c) AsJ_3, S. 504. — d) AsJ_5, S. 506. — B. *$2AsOJ,3As_2O_3,12H_2O$*, S. 507. — C. *$As_2O_3J_4$(?)*, S. 507. — D. *Arsentrijodid-Ammoniak*, S. 507. — E. *$NH_4J,2As_2O_3$*, S. 507. — F. *Arsensulfojodide.* a) AsSJ, S. 508. — b) As_2SJ_4, S. 508. — G. *$2AsSJ,As_2S_3$*, S. 508. — H. *$2AsJ_3,SJ_6$*, S. 508. — J. *$2As_2S_3,9AsOJ$*, S. 509.

A. *Arsenjodide.* a) AsJ. (*Arsenmonojodid, Einfach-Jodarsen.*) — Man übersättigt eine Lsg. von J in A. mit AsH_3; aus der farblosen Flüssigkeit scheidet sich ein schokoladenbrauner Körper von obiger Zus. aus. Enthielt 36.8 As und 62.0 Jod. Göpel (*Arch. Pharm.* **60**, (1849) 141). — Ueber eine mögliche Bildung von AsJ aus $AsJ_3,3C_6H_5NH_2$ vgl. S. 514.

b) AsJ_2. (*Arsenbijodid, Zweifach-Jodarsen.*) α) *Bildung.* — 1. Durch längeres Erhitzen von AsJ_3 in CS_2-Lsg. mit As auf 150° bis 190° im geschlossenen Rohr; in der erkalteten Röhre findet man die Verb. in prismatischen Kristallen neben unverändertem AsJ_3. Es gelingt auf diese Weise nicht, das AsJ_3 vollständig in AsJ_2 zu verwandeln. Bamberger u. Philipp (*Ber.* **14**, (1881) 2644). — 2. Man erhitzt ein Gemenge von 1 T. As und 2 T. J längere Zeit (7 bis 8 Stunden) im zugeschmolzenen Rohr auf 230° und erwärmt das erkaltete Rohr noch einmal in senkrechter Stellung auf 150°, damit das unveränderte As sich am Boden ansammelt. Bamberger u. Philipp. — β) *Eigenschaften.* — Strahlig kristallinische, dunkel kirschrote M. oder, aus CS_2 umkristallisiert, dünne, durchsichtige, zerbrechliche, in eine Spitze auslaufende Prismen von ebensolcher Farbe. Die Kristalle sind hohl und zwar verläuft der Hohlraum der Länge der Prismen nach und besitzt deren Umrisse. Der Prismenwinkel mißt annähernd 98°30′. Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet. Arzruni. — Sehr leicht oxydierbar; die Kristalle trüben sich rasch an der Luft und werden ziegelrot. — Lösl. in CS_2, Ae., A., $CHCl_3$. Die Lsgg. werden an der Luft rasch dunkler infolge der B. von AsJ_3; beim Abdampfen einer solchen Lsg. an der Luft zersetzt sich das AsJ_2 vollständig. — W. spaltet in der Hitze sofort, in der Kälte nach einiger Zeit, in AsJ_3 und As, welches sich als schwarzes Pulver niederschlägt. Alkal. Flüssigkeiten beschleunigen diesen Prozeß. Die Lsg. in A. wird durch W. in gleicher Weise zersetzt. Bamberger u. Philipp.

		Bamberger u. Philipp.	
As	22.8	22.19	22.53
2J	77.2	75.85	76.62
AsJ_2	100.0	98.04	99.15

c) AsJ_3. (*Arsentrijodid, Dreifach-Jodarsen*). α) *Bildung.* — 1. As und J vereinigen sich in gepulvertem Zustande bei mäßigem Erhitzen unter bedeutender Wärmeentw. zu AsJ_3. Plisson (*J. Pharm.* **14**, (1828) 46, 592; *Ann. Chim. Phys.* **39**, (1828) 265; *Schw.* **55**, (1828) 335), Berthelot (*Compt. rend.* **86** (1878) 862). — 2. Beim Erhitzen der gepulverten Elemente bei Ggw. von Wasser, Plisson, von Aether, Wiggers (*Graham-Otto,* 5. Aufl. II, 462), von CS_2, Nicklès (*J. prakt. Chem.* **79**, (1860) 14). — 3. Durch Sublimation eines Gemenges von As_2O_3, KJ und $KHSO_4$. Göpel (*Arch. Pharm.* **60**, (1849) 129). — 4. Durch Einw. von Joddampf in der Wärme auf amorphes As_2O_3. Brame (*Compt. rend.* **33**, 579; *J. B.* **1851**, 354). — 5. Durch Einw. von AsH_3 auf J in alkoh. Lsg.; man leitet das aus Arsenzink entwickelte Gas nur so lange ein, bis die Flüssigkeit gelb geworden ist, und dampft dann ein. Ein Ueberschuß von AsH_3 ruft die B. von AsJ hervor. Meurer (*Arch. Pharm.* **52**, (1847) 1), Göpel (*Arch. Pharm.* **60**, (1849) 129). — Auch bei der Einw. von AsH_3 auf trocknes J bildet sich AsJ_3, Husson (*Compt. rend.* **67**, (1868) 56). Jacobsen gründete auf diese Rk. ein Reinigungsverfahren von H_2S für gerichtliche Untersuchungen (*Ber.* **20**, (1887) 1999 u. **21**, (1888) 2546). — 6. In CS_2 gelöstes J setzt sich mit As_2S_2 um nach: $As_2S_2 + 6J = 2AsJ_3 + 2S$. Beim Verdunsten der Lsg. kristallisiert zuerst AsJ_3, später S aus. — Auch beim Zusammenschmelzen von J und As_2S_2 in diesem Verhältnisse. Schneider (*J. prakt. Chem.* [2] **34**, (1886) 512). Schmilzt man 1 Mol. As_2S_2 und 1 Mol. J zusammen, so entsteht Arsensulfojodid (III, 2, 508). Schneider. — 7. Auch As_2S_3 wird von J, das in CS_2 gelöst ist, unter Abscheidung von S in AsJ_3 verwandelt, und zwar das gefällte schon bei gewöhnlicher Temp., Auripigment dagegen nicht. — Dieselbe Umsetzung findet bei längerem Erhitzen eines Gemenges von J mit As_2S_3 auf Schmelztemp. statt ($As_2S_3 + 6J = 2AsJ_3 + 3S$). Die erkaltete Schmelze ist in CS_2 lösl., bei dessen Verdunstung AsJ_3 und S auskristalli-

sieren. Wird weniger J verwendet, so bleibt As_2S_3 unverändert. Erhitzt man die Schmelze bis zum Sieden, so findet teilweise die umgekehrte Rk statt: As_2S_3 wird regeneriert und J freigemacht. Im Destillat findet sich die Verb. H.), S. 508. SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* **36**, (1887) 498). — 8. $AsCl_3$ und HJ setzen sich unter Wärmeentw. um nach: $AsCl_3 + 3HJ = AsJ_3 + 3HCl$; das entstandene Jodid löst sich im $AsCl_3$ und kristallisiert daraus. HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* **64**, (1867) 704; *Bull. soc. chim.* [2] **7**, (1867) 189). — 9. Aus As_2O_3 und HJ entsteht gleichfalls AsJ_3. BABCOCK (*Arch. Pharm.* [3] **9**, (1877) 455.) — 10. Durch Sublimation von As_2S_3 mit HgJ_2. DUFLOS.

β) Darstellung. — 1. Man erhitzt As und J im berechneten Verhältnis mit CS_2 oder Ae. am Rückflußkühler bis zum Verschwinden der Jodfarbe, filtriert vom unveränderten As ab und verdunstet zur Kristallisation. — Event. kristallisiert man es aus CS_2 oder aus Xylol um. RETGERS. — 2. Eine h. Lsg. von As_2O_3 in HCl wird mit einer konz. Lsg. von KJ versetzt und das sich sogleich als gelbrotes Kristallpulver abscheidende Jodid durch Auswaschen mit HCl vom KCl befreit; aus der erkalteten Lsg. kristallisiert noch mehr Jodid aus. BAMBERGER u. PHILIPP. — 3. Man verreibt 10 T. As und 51 T. zweimal sublimiertes J mit wenig W. zu einer Paste, und erwärmt mit dem Rest der im ganzen verwendeten 200 g W. in einer flachen Schale ohne zu rühren auf dem Wasserbade. Nach einer halben Stunde dampft man alsdann unter Rühren rasch zur völligen Trockne ein. COWLEY u. CATFORD (*Pharm. J.* [4] **21**, 131; *C.-B.* **1905**, II, 809). — 4. Man schmilzt die Elemente zusammen und entzieht der Schmelze das Trijodid mit Alkohol, BETTE (*Ann.* **33**, (1840) 349), oder man sublimiert eine Mischung von 1 T. As mit 3 T. J in einer Retorte. PLISSON. — Diese Methoden liefern das Jodid mehr oder weniger mit As_2O_3 oder J verunreinigt; vgl. die 5. Aufl. dieses Buches, II, S. 694, ferner PLISSON (*J. Pharm.* **14**, (1828) 46 u. 592; *Ann. Chim. Phys.* **39**, (1828) 265; auch *Schw.* **55**, (1828) 335); SERULLAS u. HOTTOT (*J. Pharm.* **14**, (1828) 49, 163, 165, 598); SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* **38**, (1828) 319; auch *Schw.* **55**, (1828) 345); TODD THOMSON (*Repert.* **67**, 360); GÖPEL (*Arch. Pharm.* **60**, (1849) 129).

γ) Physikalische Eigenschaften. — Aus Ae. oder CS_2 kristallisieren glänzend rote, hexagonale Tafeln, Kombinationen eines Rhomboëders mit der Basisfläche; nachletzterer sind die Tafeln vollkommen spaltbar. a : c = 1 : 2.998. FRIEDLAENDER (*Z. Kryst.* **3**, (1879) 214). — Geschmolzen ziegelrote M. von kristallinischem, violettem Bruch. BETTE. — Sublimiert hellziegelrote glänzende Blättchen. PLISSON. — Mit geringen Mengen As_2S_3 zusammengeschmolzen, erstarrt es amorph, SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* [2] **34**, (1886) 505). — D. 4.39, BOEDECKER. — DD. 16.1, WÜRTZ (*Dict. de Chimie* **1868**), berechnet 15.79. — In geschlossener Röhre in einer N-Atmosphäre auf 165° erhitzt, erleidet es teilweise Dissoziation, SLOAN (*Chem. N.* **46**, (1882) 194). — Schmp. 146°, CARNELLEY. — Sdp. 394 bis 414°, CARNELLEY u. CARLETON-WILLIAMS. — Der Dampf ist gelb, PLISSON. — Schmeckt etwas metallisch, THOMSON; ist geruchlos, PLISSON. — Das Molekulargewicht, durch Gefrierpunktserniedrigung von $AsBr_3$ ermittelt, ist normal, WALDEN (*Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 376). — *Bildungswärme:* As + 3J (gasförmig) = 28.8 Kal.; As + 3J (fest) = 12,6 Kal., BERTHELOT (*Compt. rend.* **86**, (1878) 862). — Leitet weder geschmolzen noch fest den elektrischen Strom; die gesättigte Lsg. in Senfölen, in welchen es bei 60° ll. ist, hat das Leitvermögen $1.4 \cdot 10^{-4}$. MATHEWS (*J. of Phys. Chem.* **9**, 641; *C.-B.* **1906**, Ia, 224). — Lösl. in CS_2, A., Ae., $CHCl_3$, CH_2J_2, Bzl., Toluol, Xylol, RETGERS (*Z. anorg.*

Chem. **3**, (1893) 344). 100 T. CH_2J_2 lösen bei 12° 17.4 T. AsJ_3; D. dieser Lsg. bei 12° 3.449; sie ist dunkelrot, in dickeren Schichten schwarz und undurchsichtig. Bei höherer Temp. löst CH_2J_2 viel mehr AsJ_3. Retgers. — Wl. in HCl.

δ) *Chemisches Verhalten.* — Zersetzt sich allmählich an der Luft unter B. von J und As_2O_3. Bette. — Auch in CS_2 gelöst nimmt es aus der Luft O auf; die anfangs bräunliche Lsg. wird durch das freigewordene J dunkel. Schneider (*J. prakt. Chem.* [2] **36**, (1887) 514). — Bei der Sublimation zerfällt ein kleiner Teil in J und As, das sich bei Ggw. von Luft oxydiert. Plisson. — Beim Erhitzen bis zum Sieden im Sauerstoffstrom verbrennt es mit fahlblauer Flamme zu As_2O_3 unter Jodausscheidung. Berthelot (*Compt. rend.* **86**, (1878) 862); Bamberger u. Philipp. — In viel k. W. löst es sich vollständig auf zu einer gelbgefärbten, sauer reagierenden Flüssigkeit; diese bläut Stärkepapier für sich nicht, sondern erst auf Zusatz von HCl. Verdampft man sie in einer Retorte, so verflüchtigen sich weder freies J noch HJ und unverändertes Jodid bleibt zurück. Läßt man die Lsg. freiwillig an der Luft verdunsten, so scheiden sich Schuppen von B.) ab. — Ist HJ vorhanden, so erhält man beim Verdunsten nur AsJ_3. Wallace. — Die gelbe Lsg. nimmt viel J auf; beim Verdunsten der Lsg. bleiben aber AsJ_3 und J getrennt zurück. — Alkalien entfärben die Lsg., NH_3 ruft einen Nd. von As_2O_3 hervor. — H_2SO_4 und HNO_3 scheiden J aus, H_2S fällt As_2S_3. — $Bi(NO_3)_3$ gibt einen braunen, Bleiacetat einen gelben, $CuSO_4$ einen grünen Nd., $CaCl_2$ ist ohne sichtbare Wirkung. Plisson (*Pogg.* **14**, (1828) 608). — Die kochend heiß gesättigte wss. Lsg. hinterläßt beim Abdampfen das AsJ_3 gleichfalls unverändert. Wallace. — Läßt man aber diese Lsg. langsam erkalten, so scheidet sich $2AsOJ,3As_2O_3,12H_2O$ (vgl. B.) aus. Plisson, Wallace. — Beim Erhitzen von AsJ_3 im H_2S-Strom auf 200° bildet sich $2AsSJ,As_2S_3$ (vgl. G.). Ouvrard. — Sowohl trocken, als in Ae. oder Bzl. gelöst verbindet es sich mit NH_3 in mehreren Verhältnissen. Bamberger, Besson. — PH_3 reagiert nach: $AsJ_3 + PH_3 = 3HJ + AsP$; das entstandene AsP geht durch die Behandlung mit W. in Körper, welche annähernd die Zus. $AsPO_3$ und $AsPO_6$ haben, über. Besson (*Compt. rend.* **110**, (1890) 1261). — Beim Schmelzen mit As_2S_3 entstehen Sulfojodide. Ouvrard. — AsJ_3 vereinigt sich mit Alkalihalogensalzen zu wenig beständigen Verbindungen. Nicklès (*J. Pharm. Chim.* [3] **41**, (1862) 147); Gibt mit RbJ und CsJ Doppelverbb. vom Typus der Doppelchloride, vgl. S. 498 u. 502, Wheeler (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 455). — Gibt mit Anilin eine Verb., vgl. S. 514.

	ber. nach Bamberger.	Plisson nach Darst. 4) durch Sublimation erhalten.	Bette nach Darst. 4) erhalten durch Alkoholauszug.	Meurer nach Bild. 6) erhalten.	Bamberger nach Darst. 1) mit CS_2 dargestellt.	Bamberger nach Darst. 2) dargestellt.
As	16.45	15.9	17.40			16.42
3J	83.55	84.1	82.34	82.76	83.46	83.45
AsJ_3	100.00	100.0	99.74			99.87

D. AsJ_5. (*Arsenpentajodid, Fünffachjodarsen*). — Man erhitzt As und J in für die Formel AsJ_5 berechneten Mengen in einer CO_2-Atmosphäre im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 150°. — Erhitzt man As und J im Verhältnis As : 6J oder As : 7J nur $^3/_4$ Stunden lang auf 100°, so zeigt der Rückstand gleichfalls annähernd die Zus. AsJ_5. (Auf 75 Tl. As 627 Tl. J.) Sloan (*Chem N.* **46**, (1882) 194). — Braune, kristallinische, harzglänzende M., u. Mk. homogen. D. ungefähr 3.93; Schmp. 70°. In W., CS_2, A., Ae., $CHCl_3$ mehr oder weniger lösl. Verliert auch bei längerem Erwärmen in einer

N-Atmosphäre auf 100° im geschlossenen Rohr nur wenig J. Bei weiterem Erhitzen siedet die Verb.; das sich in der Nähe des erhitzten Teiles der Röhre ansetzende Sublimat besitzt noch die Eigenschaften des Rückstands. Mit steigender Temp. erleidet die Verb. rasch Dissoziation; die Zus. des Rückstands nähert sich dabei immer mehr der des AsJ_3. — Aus der Lsg. in CS_2 kristallisieren AsJ_3 und J getrennt. Auch die Lsg. von J in wss. Lsg. von AsJ_3 über H_2SO_4 im Vakuum verdunstet, hinterläßt Kristalle von AsJ_3 und Jod. PLISSON. — Das Absorptionsspektrum der Lsg. in CS_2 verhält sich wie ein solches eines Gemenges von AsJ_3 mit Jod. SLOAN.

B. $2AsOJ,3As_2O_3,12H_2O$. *Arsenoxyjodid-Arsentrioxyd.* (*Jodarsenige Säure* von WALLACE.) — 1. Aus einer Lsg. von AsJ_3 in k. W. scheiden sich bei freiwilligem Verdunsten farblose Blättchen aus. PLISSON. — 2. Beim langsamen Erkalten einer heiß gesättigten wss. Lsg. von AsJ_3 (1 T. AsJ_3 löst sich in 3.32 T. h. W.) setzen sich Schuppen obiger Zus. an; die überstehende Lsg. ist rötlich und reagiert sauer. Man preßt die Kristalle zwischen Filtrierpapier. WALLACE (*Phil. Mag.* [4] (1859), 122; *C.-B.* **1859**, 309). — Farblose, perlglänzende, luftbeständige Blättchen, welche über H_2SO_4 das W. vollständig verlieren, WALLACE, nach PLISSON über $CaCl_2$ selbst im Vakuum nicht. Beim Erhitzen werden sie gelb, dann sublimiert fast reines AsJ_3, während As_2O_3 zurückbleibt. PLISSON, WALLACE. — Wenig lösl. in k. W., noch weniger in Alkohol. PLISSON. — Wird durch wiederholtes Umkristallisieren aus h. W. immer jodärmer. Nach längerer Behandlung mit A. besteht der Rückstand ebenfalls fast nur aus As_2O_3. PLISSON.

			WALLACE. (über H_2SO_4 getrocknet)	
8As	600	58.25	57.90	58.7
2J	254	24.66	25.19	24.6
11O	176	17.09		
$2AsOJ,3As_2O_3,12H_2O$	1030	100.00		

C. $As_2O_3J_4$? — Soll sich nach ZINNO (*Repert.* **22**, (1873) 385) aus einer in der Siedehitze mit J gesättigten wss. Lsg. von As_2O_3 beim Abdampfen ausscheiden; im erhaltenen Körper wurde nur der Arsengehalt bestimmt. — Nach WEGNER (*Ann.* **174**, (1874) 129) bestehen die Kristalle aus As_2O_3, die mit J ev. mit HJ verunreinigt ist. — Durch die Einw. von J auf As_2O_3 entstehen H_3AsO_4 und HJ; verdampft man diese Lsg., so findet bei einer gewissen Konz. die umgekehrte Rk. statt. WEGNER.

D. *Arsentrijodid-Ammoniak.* a) $AsJ_3,4NH_3$ *oder* $2AsJ_3,9NH_3$. — 1. AsJ_3 absorbiert NH_3 zuerst langsam, verwandelt sich aber allmählich in ein weißes Pulver, dessen Zus., wenn es über H_2SO_4 bis zur Gewichtskonstanz aufbewahrt wird, der Formel $AsJ_3,4NH_3$ entspricht. BESSON (*Compt. rend.* **110**, (1890) 1258). — 2. Beim Einleiten von NH_3 in eine AsJ_3-Lsg. in Ae. oder C_6H_6 fällt ein weißer Nd. aus, welcher die Zus. $2AsJ_3,9NH_3$ hat. BAMBERGER u. PHILIPP (*Ber.* **14**, (1881) 2644). — Verliert schon beim Erwärmen auf 50° NH_3; bei 300° findet vollständige Zers. in NH_4J, N und As statt. — W. löst unter Zers. zu einer schwach alkal. Flüssigkeit. — Heiße HCl entzieht sämtliches NH_3 unter Ausscheidung von AsJ_3. — Absorbiert bei 0° noch mehr NH_3 und geht in (b) über. BESSON. — Enthielt nach BAMBERGER u. PHILIPP 71.87 J, ber. für $2AsJ_3,9NH_3$ 71.48. Beide Körper sind vielleicht identisch. HUGOT erhielt statt dieser Körper stets $As(NH_2)_3$ (vgl. S. 464) und NH_4J.

b) $AsJ_3,12NH_3$? — Die Verb. (a) nimmt noch mehr NH_3 unter Wärmeentw. auf; sättigt man bei 0°, so entsteht eine gelbliche Lsg., die nahezu den obigen Ammoniakgehalt zeigt. BESSON.

E. $NH_4J,2As_2O_3$. *Ammoniumjodid-Arsentrioxyd.* — Eine verd. Lsg. von $NH_4H_2AsO_3$, die man durch Sättigen von etwa 4% NH_3 mit As_2O_3 bei 60° erhält, wird in der Wärme mit der nach der Formel $2As_2O_3,NH_4J$ berechneten Menge NH_4J versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in festen, harten Krusten ab. U. Mk. sechsseitige Säulen; werden beim Erhitzen auf 180° noch nicht zersetzt. — Schwer lösl., selbst in sd. W.; die Lsg. rötet Lackmus schwach. RÜDORFF (*Ber.* **19**, (1886) 2678)

	Kristalle, bei 130° getrocknet.	RÜDORFF.
NH_4	3.34	3.38
J	23.43	23.28
$2As_2O_3$	73.23	73.18
$NH_4J,2As_2O_3$	100.00	99.84

F. *Arsensulfojodide.* a) AsSJ. — 1. Durch Erhitzen eines innigen Gemenges von 1 Mol. As_2S_2 und 1 Mol. J, wobei kein J entweicht. SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* **34**, (1886) 507). — 2. Durch Erhitzen von 3 T. AsJ_3 mit 1.6 T. As_2S_3, SCHNEIDER; nach OUVRARD (*Compt. rend.* **117**, (1893) 107) beim Zusammenschmelzen von AsJ_3 mit überschüssigem As_2S_3. (Vgl. III, 2, 506). — 3. Aus AsJ_3 und Thioessigsäure in der Hitze. TARUGI (*Gazz. chim. ital.* **27**, II, 153; *J. B.* **1897**, 1718). — Dunkel rubinrote, amorphe M. von muscheligem Bruch und mennigrotem Pulver, SCHNEIDER; zitronengelb, kristallinisch, TARUGI. — Bei gewöhnlicher Temp. ziemlich luftbeständig. Wird bei 100° weich, schmilzt bei steigender Temp. und beginnt dann zu sieden, ohne daß J merklich entweicht. Bei der Dest. geht zunächst AsJ_3, dann Jodosulfid und schließlich ein an Trisulfid reiches Trijodid über. — Unl. in organischen Lösungsmitteln, SCHNEIDER; unl. in A., Ae., CS_2, $CHCl_3$, C_6H_6, TARUGI. — Wird von k. W. nur wenig verändert. Heißes W. nimmt langsam AsJ_3 auf; der dunkelgelbe Rückstand, dem W. kein AsJ_3 mehr entzieht, enthält noch 45 % J. — HCl wirkt nur wenig ein, HNO_3 zerstört langsam unter Jodausscheidung. — Heiße konz. H_2SO_4 macht ebenfalls J frei, zugleich treten S und SO_2 auf. — KOH und NH_3 lösen rasch und vollkommen unter B. von KJ bzw. NH_4J, Arsenit und Sulfarsenit; aus dieser Lsg. fällen verd. Säuren As_2S_3 ohne Entw. von H_2S. — $AgNO_3$ gibt, besonders schnell in ammoniakalischer Lsg. AgJ, Ag_2S und Silberarsenit. SCHNEIDER.

			SCHNEIDER.
As	75	32.01	
S	32	13.68	13.60
J	127	54.31	54.57
AsSJ	234	100.00.	

b) As_2SJ_4. — Man schmilzt As_2S_3 mit überschüssigem AsJ_3 längere Zeit bei Luftabschluß zusammen; aus der Lsg. der erkalteten Schmelze in CS_2 kristallisiert zuerst AsJ_3, dann As_2SJ_4. — Kleine Nadeln. OUVRARD (*Compt. rend.* **117**, (1893) 107).

G. $2AsSJ,As_2S_3$. *Arsensulfojodid - Arsensulfid.* — Bleibt als Rückstand beim Erhitzen von AsJ_3 auf 200° im H_2S-Strom, während ein Teil des AsJ_3 sich verflüchtigt. Kristalle. Schwerer als AsJ_3 in CS_2 lösl. OUVRARD.

H. $2AsJ_3,SJ_6$. *Arsenjodid - Schwefelhexajodid.* — 1. Beim Erwärmen eines innigen Gemenges von 1 Mol. As_2S_3 mit 3 Mol. J entsteht zunächst AsJ_3 (vgl. III, 2, 506); erhitzt man aber das Gemenge — oder auch direkt AsJ_3 und S — bis zum Sieden, so findet teilweise die umgekehrte Rk. statt, es treten Joddämpfe auf und man erhält ein Destillat, das As, J und wenig S enthält. Unterwirft man dieses Destillat einem Saigerungsprozesse, indem man es in einer schwach geneigten Glasröhre mäßig erwärmt, so schmilzt bei 72° eine dunkelgefärbte Flüssigkeit aus, während J und AsJ_3 zurückbleiben. Man entfernt aus ihr durch gelindes Erwärmen überschüssiges J und bringt sie durch Abkühlung zum Erstarren. — 2. Durch Zusammenschmelzen der Komponenten in berechneten Mengen. — Kristallinisch großblättrige, ziemlich harte M. von schwarzgrauer Farbe und mattem Glanz; gepulvert rotbraun, nimmt an der Luft ziemlich rasch eine hellrote Farbe an, da sämtliches J des SJ_6 sich verflüchtigt. — Schmp. 72°. SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* **36**, (1887) 505).

			Schneider.	
$2AsJ_2$	912	53.46	53.23	53.31
6J	762	44.67	44.84	44.65
S	32	1.87	1.93	2.04
$2AsJ_2,SJ_6$	1706	100.00	100.00	100.00

J. $2As_2S_3,9AsOJ$. — 1. Beim Erhitzen eines Gemenges von 1 Mol. teilweise oxydiertem As_2S_3 mit 2 Mol. J erhält man eine Schmelze, der CS_2 Arsentrijodid und S entzieht, während ein blaßgelbes Pulver obiger Zus. zurückbleibt. — 2. Man erhitzt As_2J_3 und As_2S_3 im offenen Kolben einige Zeit über den Schmp. und bewegt dabei die Flüssigkeit häufig; die erkaltete Schmelze behandelt man wie bei 1). — Blaßgelbes, an der Luft beständiges, u. Mk. undeutlich kristallinisches Pulver. — Schmilzt beim Erhitzen nicht: es sublimieren nacheinander AsJ_3, As_2O_3 und schließlich As_2S_3. — Unl. in CS_2. — K. W. greift nicht an, heißes entzieht AsJ_3, HCl entzieht AsJ_3 und As_2O_3. — HNO_3 zerstört unter Ausscheidung von Jod, H_2SO_4 unter Abscheidung von S und J. — KOH und NH_3 lösen vollständig. Schneider (*J. prakt. Chem.* **36**, (1887) 512).

			Schneider. Mittel.
13As	975	39.73	39.22
6S	192	7.82	8.10
9O	144	5.87	
9J	1143	46.58	46.31
$2As_2S_3,9AsOJ$	2454	100.00	

Arsen und Phosphor.

A. *Arsenphosphide.* a) As_2P. — Bildet sich beim Erwärmen und 24-stündigen Liegen von P in wss. und rascher in chlorwasserstoffsaurer Lsg. von As_2O_3 oder H_3AsO_4 — nicht beim Destillieren von P mit As — (vgl. S. 459) und erteilt dem P die Eigenschaft, bei raschem Abkühlen schwarz zu werden (vgl. Bd. I, 2 bei Phosphor). Von unverändertem P durch Behandeln mit CS_2 zu trennen. — Schwarze glänzende M., welche an der Luft braun wird und beim Aufbewahren unter W. As_2O_3 bildet. Ritter (*Bull. soc. chim.* [2] **21**, 151; *J. B.* **1874**, 224). S. auch Blondlot u. Thénard (*Compt. rend.* **78**, 1130 u. 1131; *J. B.* **1874**, 225).

		Ritter.	
2As	81.96	79.13	78.31
P	18.04	18.35	19.21
As_2P	100.00	97.48	97.52

b) AsP. — Landgrebe's (*Schw.* **60**, (1830) 184) „Phosphorarsen", durch Erhitzen von gleichen T. As und P im Sandbade auf Dunkelrotglut erhalten, ist nach Janowsky (*Ber.* **6**, 216; *J. B.* **1873**, 231) ein Gemenge. Auch durch Ueberleiten von P-Dampf über erhitztes As, durch Einw. von Na_3As auf PCl_3 oder von Ca_3P_2 auf $AsCl_3$ wird keine konstante Verb. erhalten. Janowsky (*Ber.* **6**, 216; **8**, 1636; *J. B.* **1873**, 231; **1875**, 181). — 1. Durch Einw. von PCl_3 auf trocknen AsH_3 unter 20°, da sich bei höherer Temperatur ein Teil des AsP mit dem HCl verflüchtigt. Die entstandene Verb. ist rasch vom überschüssigen PCl_3 zu trennen und im CO_2-Strome bei 70 bis 80° zu trocknen. — 2. Durch Einw. von PH_3 auf $AsCl_3$, Janowsky, auch auf $AsFl_3$, $AsBr_3$ oder AsJ_3, Besson (*Compt. rend.* **110**, (1890) 1260). $AsFl_3$ wirkt schon bei —23°, $AsCl_3$ bei —18° auf PH_3, $AsBr_3$ und AsJ_3 werden im festen Zustande nur oberflächlich, geschmolzenes $AsBr_3$ wird bei 30° sehr lebhaft angegriffen. Besson. Wäscht man das gebildete Prod. mit W., so entsteht nach Janowsky das Arsenoxyphosphid B), nach Besson werden ein feines braunes Pulver,

$AsPO_3$, und metallische Schuppen, $AsPO_6$, erhalten. — 3. Durch Einleiten von PH_3 in eine chlorwasserstoffsaure Lsg. von As_2O_3. GAVAZZI (*Gazz. chim. ital.* **13**, 324; *J. B.* **1883**, 437). Frisch gefällt hellrotbraunes, getrocknet dunkleres glanzloses Pulver. — Verbrennt, an der Luft erhitzt, zu As_2O_3 und P_2O_5; bei Abschluß der Luft oder im CO_2-Strome sublimiert P, dann As. Das bei der Darst. zugleich mit dem HCl verflüchtigte Arsenphosphid bildet in einer abgekühlten Vorlage einen braunen Ueberzug. W. bildet Phosphorarsenoxyd. — H_2SO_4 und HCl scheinen nur beim Erhitzen etwas zu lösen; konz. HNO_3 oxydiert unter Feuererscheinung, verdünnte löst beim Erwärmen zu H_3AsO_4 und H_3PO_4. Cl bildet $AsCl_3$ und PCl_3, Br wirkt entsprechend. — KOH, NH_3 und $Ba(OH)_2$ zersetzen schon in der Kälte und leichter beim Erhitzen in PH_3, AsH_3, H_3PO_3, As_2O_3 und As. Löst sich etwas in CS_2, nicht in A., Ae. und $CHCl_3$. JANOWSKY.

		JANOWSKY.	
As	70.76	70.53	70.61
P	29.24	29.11	28.87
AsP	100.00	99.64	99.48

B. *Arsenoxyphosphide.* a) $As_3P_2O_2$. — Man behandelt frisch gefälltes, noch unter der Mutterlauge befindliches Phosphorarsen mit W. und wäscht die ausgeschiedenen Flocken chlorfrei. — Zersetzt sich über 100° langsam, rasch bei 250°. SS., mit Ausnahme von HNO_3, wirken nicht merklich; Alkalien zersetzen es in gleicher Weise wie AsP, doch wird schon in der Kälte viel As abgeschieden. — Cl zersetzt unter B. von $AsCl_3$ und $POCl_3$, Br und J wirken entsprechend. JANOWSKY.

			JANOWSKY.		
			α.	β.	γ.
3As	225	70.53	70.82	71.26	68.55
2P	62	19.44	20.25	20.10	19.47
2O	32	10.03			
$As_3P_2O_2$	319	100.00			

α) und β) waren bei 100° getrocknet; γ) bei 70° getrocknet, enthielt noch Wasser. — Nach BESSON (*Compt. rend.* **110**, (1890) 1260) sind die bei Zers. des Arsenphosphids durch W. entstehenden Verbb. $AsPO_3$ und $AsPO_6$. Vgl. oben. bei A, b).

b) As_4PO_2. — Fügt man zu $AsCl_3$ roten P und dann auf zwei bis drei At. P 1 Mol. $AlCl_3$, so erhält man eine in $AsCl_3$ unl. ziegelrote Verb., die sich mit W. zersetzt, wobei $AlCl_3$, sowie etwas $AsCl_3$ und PCl_3 in Lsg. gehen und ein violettschwarzes Pulver zurückbleibt, das mit HCl ausgekocht, dann mit W. und CS_2 gewaschen und im CO_2-Strome bei 105° getrocknet wird, wobei sein P-Gehalt geringer, aber konstant wird. Entwickelt mit NaOH beim Erwärmen PH_3, zersetzt sich beim Erhitzen unter Luftabschluß erst über 300°, wobei ein Teil des P und des As fortgeht und P-haltiges As zurückbleibt. RUFF (*Ber.* **34**, (1901) 1754).

		RUFF.	
	Berechnet.	Gefunden.	
As	82.65	82.56	82.60
P	8.54	8.33	

C. $AsPS_4$. *Arsensulfophosphat.* — Bildet sich beim Erhitzen von As_2S_3 mit P_2S_5. — Gelbgraue M. von radialfaseriger Struktur; das Pulver ist gelb. Schmilzt leicht und läßt sich ohne Zers. destillieren. Verbrennt beim Erhitzen an der Luft unter Verbreitung eines weißen Rauches mit fahler Flamme. Unl. in W., CS_2 und in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. HCl ist ohne Einw. Verd. H_2SO_4 zersetzt unter Entw. von H_2S, konz. unter Entw. von SO_2. Wird von HNO_3, sowie von KOH und NH_3 gelöst. GLATZEL (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 222).

		Glatzel.
As	35.04	32.51
P	13.24	12.73
4S	54.72	55.21
$AsPS_4$	100.00	100.45

Arsen und Bor.

AsH_3,BBr_3. — Man läßt in einer H-Atmosphäre zu auf —80 bis —100° abgekühltem AsH_3 unter fortwährendem Durchleiten von Wasserstoff BBr_3 hinzutropfen und verdunstet dann durch Temp.-Steigerung den überschüssigen AsH_3. — Weiß, amorph, jedoch durch vorsichtige Sublimation, welche man durch starkes Abkühlen einer Stelle des Aufbewahrungsgefäßes erreicht, in sehr lichtbrechenden, glitzernden, farblosen Kristallen erhältlich, die bei schwacher Vergrößerung schön ausgebildete, rechtwinklige Tafeln und Prismen zeigen; die Kanten abstumpfende Flächen geben den Kristallen häufig hexagonales Aussehen. — Aeußerst leicht oxydierbar; erwärmt sich bei langsamem Zutritt der Luft, verbrennt bei ungehindertem Zutritt derselben häufig, in reinem O noch bei —30°. Unterhalb —40° ist jedoch auch reiner O ohne Einw. Die Verbrennung an der Luft geschieht unter B. von As_2O_3, B_2O_3, HBr und wenig As; verhindert man durch Kühlung und langsamen Zutritt von O jede Erwärmung, so erfolgt Zers. großenteils nach: $3(AsH_3,BBr_3) + 6O = 3BO.OH + 6HBr + 2As + AsBr_3$, doch finden auch noch andere Rkk. statt. Zerfällt bei 0° langsam in die Komponenten und verflüchtigt sich daher im N-, H-, oder CO_2-Strom, wobei sich der Rückstand an BBr_3 anreichert. Nach mehrwöchentlichem Aufbewahren im zugeschmolzenen Rohre hat es sich völlig in BBr_3, As und 3H zersetzt. — Bei 20° entwickelt es einen regelmäßigen Strom von AsH_3, bei höherer Temp. mischt sich H bei und bei 90° entweicht nur H, während BBr_3 und As zurückbleiben. W. zersetzt zu H_3BO_3, HBr und AsH_3 unter Abscheidung sehr geringer Mengen von As. Konz. H_2SO_4 wirkt momentan nicht ein, wohl aber konz. HNO_3 unter stürmischer Oxydation. In trockenem Cl verbrennt es sofort vollständig mit schwach leuchtender, bläulicher Flamme und B. eines schneeartigen Körpers, vielleicht einer Verb. von BCl_3 mit $AsCl_3$. Auf Br geworfen reagiert es heftig mit fahler Flamme. $AsCl_3$ reagiert noch bei —50° unter B. von As, HCl, $AsBr_3$ und BCl_3. NH_3 liefert bei 10° die Verb. $2BBr_3,9NH_3$, bei —25° wird ein höheres NH_3-Additionsprodukt gebildet. — Löst sich sowohl in AsH_3 wie in BBr_3 erheblich, ist unl. in CS_2, welcher bei gewöhnlicher Temp. das BBr_3 herauslöst. Stock (*Ber.* **34**, (1901) 949).

		Stock.		
As	22.80	22.13	22.33	22.57
H	0.91			
B	3.34	3.55	3.49	3.48
Br	72.95	73.36	73.17	73.49
AsH_3,BBr_3	100.00			

Arsen und Kohlenstoff.

Uebersicht: A. Arsenacetat, S. 512. — B. Oxalsäure und Arsentrioxyd, S. 512. — C. Tartromonoarsenige Säure, S. 512. — D. Tartrodiarsenige Säure, S. 513. — E. $As(CN)_3$, S 513. — F. Ammoniumtartrarsenit, S. 513. — G. $As(CNS)_3$, S. 514. — H. Verbindungen der Arsenhalogenide mit organischen Basen, S. 514.

A. $As(CH_3.CO_2)_3$. *Arsenacetat; Essigsäure-Arsenigsäure-Anhydrid.* — Man trägt in Essigsäureanhydrid, welches auf dem Wasserbade erhitzt wird, in Anteilen so lange As_2O_3 ein, als noch Lsg. stattfindet, und destilliert die entstehende Flüssigk. fraktioniert unter vermindertem Druck. Nachdem das überschüssige Essigsäureanhydrid abdestilliert ist, steigt das Thermometer rasch auf 165 bis 170° (bei 31 mm Druck), und es geht eine ölige Flüssigk. über, die bald zu einer weißen, kristallinischen, aus langen, verwirrten Nadeln bestehenden M. erstarrt. — Aus C_6H_6 oder CCl_4 zu langen weißen Nadeln umkristallisierbar. Schmp. 82°. — Mol.Gew. (kryosk.) in $CHBr_3$ und C_6H_6: 248 bis 259; ber. 252. — Bei gewöhnl. Druck nicht unzersetzt destillierbar. Sehr empfindlich gegen W., wird schon durch die Feuchtigkeit der Luft rasch in As_2O_3 und $CH_3.CO_2H$ zersetzt. Ll. in $CHCl_3$ und Aethyläther, wl. in k. C_6H_6 und CCl_4, fast unl. in Ligroin und in CS_2. Alkohole zersetzen schon in der Kälte unter B. von Estern der arsenigen S. und der Essigsäure. Mit Glycerin entsteht ein Arsenglycerat; mit C_6H_5OH bildet sich CH_3CO_2H und $(C_6H_5O)_3As$. Beim Schmelzen mit Benzoesäure entsteht außer CH_3CO_2H ein Körper $(C_6H_5COO)_3As$. Pictet u. Bon, *Bull. soc. chim.* [3] **33**, (1905) 1139).

	Berechnet.	Pictet u. Bon. Gefunden.	
As	29.76	29.42	29.71
$CH_3.CO_2H$	71.42	71.37	

B. *Oxalsäure und Arsentrioxyd?* — Warme wss. $H_2C_2O_4$ löst As kaum auf, leicht aber As_2O_3. Beim Abdampfen erhält man Säulen, welche, bei gelinder Wärme geschmolzen, einen Teil der Oxalsäure verlieren, und schöne Vegetationen liefern; diese reagieren sauer, sublimieren bei gelindem Feuer unverändert, und geben bei stärkerem zuerst Oxalsäure, dann As. Ll. in W. und Alkohol. Bergmann. Diese Angaben konnten Souchay u. Lenssen (*Ann.* **105**, (1858) 255) nicht bestätigen: Aus einer Lsg. von gepulvertem As_2O_3 in konz. kochender Oxalsäurelsg. schied sich ersteres beim Erkalten in körnigen Kristallen wieder ab. Dagegen gewannen sie ein Kaliumsalz, welchem nach ihrer Angabe wahrscheinlich die Zus $3K_2O,6C_2O_3,As_2O_3,3H_2O$ zukommt (vgl. indes S. 526).

C. $(AsO)H_5C_4O_6$ *mit* 1 *oder* 2.5 H_2O. *Tartromonoarsenige Säure.* — Aus der Lsg. von einem Mol. Weinsäure und $^1/_2$ Mol. As_2O_3. Baudran (*Ann. Chim. Phys.* (7) **19**, (1900) 549). Pelouze (*Ann. Chim. Phys.* [2] **6**, (1817) 63). Kristallisiert beim Abdampfen in rhombischen Säulen, Bergmann. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +30°20'$, Baudran. Drehungsvermögen der Salze vgl. NH_4- und Na-Salz. — Eigentümlicherweise beschreiben Henderson u. Ewing (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 105) die Säure als sehr unbeständig und nicht in fester Form isolierbar. Sie erhielten eine Lsg. der Säure durch Zersetzen des in W. suspendierten Ba-Salzes mittels einer der theoretischen nicht ganz entsprechenden Menge H_2SO_4, welche tropfenweise und unter gutem Rühren zuzusetzen ist. Die Lsg. ist bei gewöhnlicher Temp. wochenlang haltbar. Sie reagiert stark sauer und zerfällt beim Eindampfen oder Eindunsten im Exsikkator, sowie beim Vermischen mit A. in As_2O_3 und $H_6C_4O_6$, ebenso bei Zusatz selbst einer geringen Menge Säure. Fügt man Na_2CO_3 hinzu, so entwickelt sich CO_2 bis der Neutralisationspunkt erreicht ist, worauf gleichfalls As_2O_3 ausfällt und $Na_2H_4C_4O_6$ in Lsg. bleibt. Bei vorsichtigem Arbeiten kann man aber aus der Lsg. durch Neutralisation das Na-Salz oder Ba- darstellen (vgl. S. 549 u. 558), was die Ggw. der freien Säure in der wss. Lsg. beweist. H_2S fällt aus derselben sofort As_2S_3. Henderson u. Ewing. — *Konstitution*: Es liegt wahrscheinlich ein ätherartiges Kondensationsprodukt der beiden Säuren vor, ob von der Formel $CO_2H.CHO(AsO).CH(OH).CO_2H$ oder $CO_2H.CHO.CHO.CO_2H$ (beide CHO-Gruppen an As.OH gebunden), ist unentschieden. Diese Formeln würden zwar

As.OH

für das Vorliegen einer mehrbasischen Säure sprechen, während nur Salze, welche ein At. eines einwertigen Metalls enthalten, bekannt sind; immerhin reagieren dieselben stark

sauer und erfordern zu ihrer Neutralisation, wobei sie sich zersetzen, genau ein Mol. Alkalihydroxyd. Henderson u. Ewing. — Ueber das NH_4-Salz, vgl. bei F.

		Baudran.
$H_6C_4O_6,H_2O$	60.25	62.92
As_2O_3	39.75	37.08
$(AsO)H_5C_4O,H_2O$	100.00	100.00

Pelouze hatte 42.77 $H_6C_4O_6$, 40.00 As_2O_3, 17.23 H_2O gefunden, was einer Formel mit 2.5H_2O entsprechen würde.

D. *Tartrodiarsenige Säure.* — Man kann leicht ein Mol. As_2O_3 mit 1 Mol. $H_6C_4O_6$ zu einer Lösung von $CO_2H.CHO(AsO).CHO(AsO).CO_2H$ vereinigen. Baudran (*Ann. Chim. Phys.* (7) **19**, (1900) 549). Die Lsg. gibt mit $K_2H_4C_4O_6$ das Kaliumtartrarsenit, vgl. S. 526.

E. *Arsentricyanid.* $As(CN)_3$. — Man übergießt in einem Wurtz'schen Kolben 7 g feinstgepulvertes As und 22.9 g JCN mit 60 bis 70 ccm CS_2 (mit P_2O_5 getrocknet), füllt den Kolben mit CO_2 und schmilzt ihn zu. Obgleich die Rk. $2As + 3JCN = AsJ_3 + As(CN)_3$ bereits in der Kälte beginnt, muß man doch 24 bis 30 Stunden im Wasserbade erwärmen, wobei man zeitweilig wieder erkalten läßt, um umschütteln zu können. Sobald die Umsetzung vollendet ist, öffnet man das Gefäß und behandelt den Inhalt zwecks Entfernung des AsJ_3 am Extraktionsapparat mit CS_2. Der unl. Teil wird im CO_2-Strom getrocknet und in zugeschmolzenen Gefäßen in einer CO_2-Atmosphäre aufbewahrt. — Kristallinisches, leicht gelbliches Pulver, zeigt u. Mk. gut ausgebildete Kristalle, die im durchfallenden Lichte dunkelgelb sind. — Wird durch W. sofort zersetzt nach: $2As(CN)_3 + 3H_2O = 6HCN + As_2O_3$. — Beim Erhitzen verwandelt es sich in metallisches As und Paracyan, während etwa $^1/_3$ des CN gasförmig entweicht. Konz. H_2SO_4 wirkt in der Kälte nicht; beim Erhitzen gibt sie SO_2, CO und $(NH_4)HSO_4$. Jod liefert AsJ_3 und CNJ. — $KClO_3$ liefert eine Mischung, die durch einen Hammerschlag explodiert. Guenez (*Compt. rend.* **114**, (1892) 1186).

	Berechnet.	Guenez. Gefunden.
As	49.02	49.83
C	23.52	22.15

F. $NH_4(AsO)H_4C_4O_6,{}^1/_2H_2O$. *Ammoniumtartarsenit.* — Man fügt zu der kochenden Lsg. von $(NH_4)H_5C_4O_6$ so lange As_2O_3, als es sich löst. Aus dem Filtrate schießt zuerst As_2O_3 an, dann das Verb. in schönen Kristallen. Mitscherlich (*Lehrbuch* (1840) II, 2, 480). — Man muß sehr lange kochen, damit sich genug As_2O_3 löst; beim Abdampfen der Flüssigkeit erhält man zuerst wiederholt Rinden von $(NH_4)H_5C_4O_6$ mit wenig As_2O_3, dann in der stark eingeengten Flüssigkeit große glasglänzende Kristalle der Verb., welche schnell verwittern. — Rhombisch. a : b : c = 0.8759 : 1 : 0.6946. Beobachtete Formen: b {010}, c {001}, p {110}, k {021}, o {111}. Große prismatische Kristalle. (110) : (1$\bar{1}$0) = *82°26'; (110) : (111) = *43°30'; (021) : (0$\bar{2}$1) = 108°30'; (111) : (1$\bar{1}$1) = 57°6'; (111) : ($\bar{1}$11) = 66°8'. Marignac (*Ann. Min.* [5] **15**, (1859) 280). — Kann durch Umkristallisieren aus verd. A. gereinigt werden und bildet dann dünne, glitzernde Nadeln, ll. in k. Wasser. Weniger beständig als das Na-Salz; wird nach einigem Liegen undurchsichtig und zerfällt in As_2O_3 und $(NH_4)HC_4H_4O_6$, von denen ersteres beim Lösen in W. zurückbleibt. Henderson u. Ewing. — Drehungsvermögen der wss. Lsg., Flüssigkeitssäule von 235 mm Länge:

v	2	4	8	16	32
α	+27.08	10.58	3.54	1.11	0.28

v = Anzahl von Lit., in welchen 1 Mol.-Gew. gelöst ist. α = Ablenkungswinkel für Na-Licht. Hädrich (*Z. physik. Chem.* **12**, (1893) 494). — Verliert bei 100 bis 105° 4.67 % W. mit etwas NH_3. Die wss. Lsg. von 100 T. frischen Kristallen gibt [illegible] T. As-S- und 63.12 T. kristallisiertes $(NH_4)H_5C_4O_6$. Wert[illegible]). — Vgl. bei C.

	Kristalle.		WERTHER.
$^1/_2As_2O_3$	99	37.22	37.54
$^1/_2H_{10}C_8O_{12}(NH_4)_2$	167	62.78	63.12
$NH_4(AsO)H_4C_4O_6,^1/_2H_2O$	266	100.00	100.66

Wie dies MITSCHERLICH angegeben hatte. HENDERSON u. EWING fanden 28.29 % As, ber. 28.19 %.

G. *Arsensulfocyanid.* $As(CNS)_3$. — Man erwärmt $AsCl_3$ gelinde mit einem Schwermetallrhodanid. Die beginnende Rk. setzt sich von selbst fort, doch ist es schwierig, das Reaktionsprod. in größerer Menge zu isolieren. Man erhitzt zu diesem Zwecke das entstandene Rohprod. in einem einseitig geschlossenen Rohr, auf offener Flamme oder auf dem Sandbade. Zuerst sublimieren ölige Tropfen von $As(CNS)_3$, bald jedoch folgt Arsensulfid, da sich das $As(CNS)_3$ wahrscheinlich bei der Destillationstemp. schon teilweise zersetzt. — Die öligen Tropfen erstarren zu NH_4Cl-ähnlichen Kristallen. H_2O zersetzt nach: $As(CNS)_3 + 3H_2O = 3HCNS + H_3AsO_3$. Bei lebhafter Rotglut bildet sich CS_2. — Unl. in Ae., $CHCl_3$, CCl_4, CS_2, C_6H_6 und Ligroin. Mit HCNS gesättigtes C_6H_6 löst eine geringe Menge. Enthielt 31,28 As; ber. 30.11. MIQUEL (*Ann. Chim. Phys.* [5] **11**, (1877) 351).

H. *Verbindungen von Arsenhalogeniden mit organischen Basen.* a) *Arsentrichlorid-Anilin.* $AsCl_3,3C_6H_5NH_2$. — $AsCl_3$ erhitzt sich stark bei Zusatz von Anilin. Die entstehende Verb. verhält sich der entsprechenden Sb-Verb. analog. Kristallinisch. Schmp. ca. 90°, destilliert unzersetzt bei 205 bis 206°. Etwas lösl. in W., die Lsg. scheidet bald As_2O_3 ab. SCHIFF (*Compt. rend.* **56**, (1863) 1095).

b) *Arsentrichlorid-Chinolin.* — $AsCl_3$ vereinigt sich mit C_9H_7N zu einer festen Verb., welche mit HCl ein weißes, kristallinisches, in verd. HCl ll. Doppelsalz bildet. SCHIFF (*Ann.* **131**, (1864) 116).

c) *Arsentrijodid-Anilin.* $AsJ_3,3C_6H_5NH_2$. — Bildet sich aus den Komponenten erst bei höherer Temp. Wird durch W. nicht zers., ebensowenig durch verd. HCl, ist etwas lösl. in k. Alkohol. Sd. A. zersetzt eigentümlicherweise unter Abscheidung brauner Flocken von AsJ (vgl. S. 503) nach: $AsJ_3,3C_6H_5NH_2 = AsJ + C_6H_4J.NH_2,HJ + 2C_6H_5NH_2$. SCHIFF (*Compt. rend.* **56**, (1863) 1096).

Arsen und Kalium.

Uebersicht: I. *Kaliumarsenide*, S. 514. — II. *Kalium, Arsen und Sauerstoff.* A. Kaliumarsenite, S. 515. — B. Kaliumarsenate, S. 516. — III. *Kalium, Arsen und Stickstoff. Kaliumarsenid-Ammoniak*, S. 517. — IV. *Kalium, Arsen und Schwefel.* A. Kaliumsulfarsenite, S. 518. — B. Kaliumsulfarsenate, S. 519. — C. Kaliumsulfoxyarsenate, S. 519. — D. K_3AsO_3, $10K_2SO_4$, S. 520. — E. Kaliumarsensulfate, S. 521. — V. *Kalium, Arsen und Selen.* A. $KAsSe_3,2H_2O$, S. 521. — B. $K_6As_2O_3Se_5,10H_2O$, S. 522. — C. Kaliumarsenselenate, S. 522. — VI. *Kalium, Arsen, Schwefel und Selen. Kaliumsulfoselenoarsenat*, S. 522. — VII. *Kalium, Arsen und Halogene*, S. 523. — VIII. *Kalium, Arsen und Kohlenstoff*, S. 526.

I. Kaliumarsenide. — 1. Gepulvertes As legiert sich mit K unter Feuererscheinung und zwar vermischen sich 3 T. As mit 1 T. Kalium. GAY-LUSSAC u. THÉNARD; DAVY. — 2. Leitet man AsH_3 über erhitztes K, so wird As_2K_3 gebildet. K setzt dabei die doppelte Menge des bei seiner Einw. auf W. entwickelten H in Freiheit. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — 3. Benützt man bei der Elektrolyse von KOH als negative Elektrode As, so entsteht eine dunkelgraue Legierung von As mit Kalium. DAVY. — Kastanienbraun, nicht metallglänzend. — Entwickelt mit W. halbsoviel AsH_3, als das darin enthaltene Kalium H frei gemacht haben würde; zugleich bildet sich As_2H_2 (III, 2, 430). GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Erhitzt man As mit KOH bis zum beginnenden Glühen, so erhält man unter Wasserstoffentw. eine dunkelbraune M., welche mit W. AsH_3 entwickelt. GEHLEN.

a) K_3As. — 1. Nach der Methode zur Darst. von Na_3As von LEBEAU (vgl. S. 531). — 2. Durch Erhitzen von K_3As,NH_3 (vgl. S. 517) im Vakuum auf 300°. HUGOT (*Compt. rend.* **129**, (1899) 603). — Schmilzt man 3 Mol. K mit 1 Mol. As in einer Glasröhre durch anhaltendes Glühen zusammen, so entwickelt die M. mit W. $^1/_8$ der Wasserstoffmenge, welche das reine K freigemacht haben würde als solches (wohl weil nicht alles K sich mit dem As vereinigt hatte), $^6/_8$ als AsH_3 und $^1/_8$ bleibt als As_2H_2 zurück. SOUBEIRAN (*J. Pharm.* **16**, (1830) 353). — Mattschwarz. HUGOT.

		HUGOT.	
K	60.93	59.95	60.02
As	39.06	38.57	39.54
K_3As	99.99	98.52	99.56

b) K_2As_4. — Durch Erhitzen von K_2As_4,NH_3 (vgl. S. 517) im Vakuum auf nicht ganz 300°. Zinnoberrot. HUGOT (*Compt. rend.* **129**, (1899) 604).

		HUGOT.	
K	20.63	20.55	19.12
As	79.36	79.65	78.20
K_2As_4	99.99	100.20	97.32

II. Kalium, Arsen und Sauerstoff. A. *Kaliumarsenite.* — Kaliumarsenite bilden sich bei Einw. von As_2O_3 auf KJ bei Ggw. von Luft. SCHULZE (*J. prakt. Chem.* **21**, (1885) 407). — a) K_3AsO_3. (*Kaliumorthoarsenit*). — 1. Man digeriert fein gepulvertes As_2O_3 mit überschüssigem alkoh. KOH am Rückflußkühler, schüttelt die untere der beiden sich bildenden Schichten wiederholt mit absol. A. und läßt sie mit A. überschichtet kristallisieren. — 2. Durch Umsetzung des entsprechenden Baryumarsenits mit K_2SO_4. Man trocknet die Verb. über H_2SO_4 oder bei 100° in einer H-Atmosphäre. — Kleine, sternförmig gruppierte, wasserhelle, durchsichtige Nadeln, die an der Luft rasch unter Zers. trübe werden. Ll. in W., weniger leicht in A. — Die wss. Lsg. reagiert alkal. STAVENHAGEN. (*J. prakt. Chem.* **51**, (1895) 6).

		STAVENHAGEN.
$3K_2O$	58.794	58.97
As_2O_3	41.206	40.08
K_3AsO_3	100.000	99.05

b) $K_4As_2O_5,6H_2O$. (*Kaliumpyroarsenit*). — 1. Durch Fällung des Baryumpyroarsenits mit K_2SO_4. STAVENHAGEN. — 2. Man versetzt die Lsg. des Salzes d) mit KOH und fällt mit Alkohol. PASTEUR (*Ann.* **68**, (1848) 309); so entsteht kein einheitliches Salz. STAVENHAGEN. — Weißes, amorphes Pulver. Enthält lufttrocken 6 Mol. W. — Ll. in W., weniger in A. — Wird durch CO_2 zersetzt. STAVENHAGEN. Gibt mit $AgNO_3$ einen gelben Nd. des entsprechenden Ag-Salzes und ein neutrales Filtrat. PASTEUR.

		STAVENHAGEN.
$2K_2O$	40.06	38.77
As_2O_3	38.10	39.64
$6H_2O$	21.84	21.07
$K_4As_2O_5,6H_2O$	100.00	99.48

c) $KAsO_2$?. (*Kaliummetaarsenit*). — Man kocht d) einige Stunden mit K_2CO_3-Lsg., wobei CO_2 entweicht und ein Salz zurückbleibt, das nach wiederholtem Waschen mit A. eine sirupartige M. bildet und nach PASTEUR $KAsO_2$ ist, nach STAVENHAGEN jedoch nur annähernd den berechneten Arsengehalt und außerdem CO_2 und W. enthält.

d) $K_4As_6O_{11},3H_2O$? — Beim Kochen von As_2O_3 mit überschüssiger Lsg. von K_2CO_3 entsteht eine Lsg., aus der sich zuerst e) ausscheidet, worauf man beim Verdunsten des Filtrats eine kristallinische M. von der Zus. d) erhalten soll. BLOXAM. — STAVENHAGEN konnte diese Angaben nicht bestätigen.

e) $K_2As_4O_7,2H_2O$. — 1. Die durch Behandeln von überschüssigem As_2O_3 mit kaltem KOH erhaltene ölartige Flüssigkeit wird mit A. vermischt, worauf sich nach einiger Zeit e) in Kristallen ausscheidet. PASTEUR, STAVENHAGEN. — 2. Man trägt in eine sd. konz. Lsg. von K_2CO_3 solange As_2O_3 ein, als CO_2 entweicht, worauf sich beim Erkalten ein Teil des As_2O_3 wieder ausscheidet. Aus dem mit A. überschichteten Filtrat kristalli-

siert e) aus. BLOXAM (*J. prakt. Chem.* **87**, (1862) 115; *J. Chem. Soc.* **15**, (1862) 281); REICHARD (*Ber.* **27**, (1894) 1019). — Rechtwinklige, gerade Prismen. Verliert bei 100° 1 Mol. Wasser, PASTEUR, BLOXAM; nach STAVENHAGEN sinkt der Wassergehalt über H_2SO_4 schon bei gewöhnlicher Temp. Schmilzt wenig über 100° im trocknen Luftstrom zu einer gelben, klaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten glasartig erstarrt. Dabei findet teilweise Zers. unter B. von Kaliumarsenat, AsH_3 und As statt. BLOXAM. — Aus sehr konz. Lsgg. fällen Säuren As_2O_3, aus verdd. nicht. REICHARD. — Mit $AgNO_3$ bildet es in wss. Lsg. Ag_3AsO_3. REICHARD. — Ueber das Verhalten gegen Indikatoren vgl. S. 448.

			BLOXAM.
K_2O	94	18.51	19.09
$2As_2O_3$	396	77.95	77.35
H_2O	16	3.54	3.53
$K_2As_4O_7,H_2O$	506	100.00	99.97

Außer dem in obiger Analyse angegebenen H_2O enthielt das Salz noch ein weiteres Mol., das bei 212° entwichen war. Gef. 3.26, ber. 3.42 H_2O. BLOXAM.

B. *Kaliumarsenate.* — Kaliumarsenate bilden sich: 1. Bei der Einw. von As auf $KMnO_4$. SLATER (*J. prakt. Chem.* **60**, (1853) 247). — 2. Nach: $2KMnO_4 + AsH_3 = Mn_2O_3 + K_2HAsO_4 + H_2O$. JONES (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 95). — 3. Beim Erhitzen von As_2O_3 mit KOH unter Arsenabscheidung. BRAME (*Compt. rend.* **92**, (1881) 188). — 4. Beim Schmelzen von As oder As_2O_3 mit $KClO_3$. SCHULZE (*J. prakt. Chem.* **21**, (1880) 432). — 5. Bei der Einw. von Knallgas auf Arsenite. TOMMASI (*Wied. Ann. Beibl.* **6**, (1879) 354). — 6. Beim Erhitzen eines trockenen Gemenges von KCl, KBr oder KJ mit As_2O_5 bei Ggw. von Luft oder auch bei Luftabschluß; bei KJ und As_2O_5 wird im letzteren Falle neben Kaliumarsenat auch As_2O_3 gebildet, während J frei wird. SCHULZE. — 7. Beim Erhitzen von KJ und As_2O_3 bei Ggw. von Sauerstoff. SCHULZE.

a) K_3AsO_4. (*Trikaliumarsenat*). — 1. Beim Glühen von K_2HAsO_4 mit überschüssigem K_2CO_3 wird soviel CO_2 ausgetrieben, als der B. des K_3AsO_4 entspricht. MITSCHERLICH. — 2. Aus einer Lsg. von Arsensäure in überschüssigem KOH kristallisiert das Salz beim Abdampfen in kleinen zerfließlichen Nadeln. GRAHAM (*Pogg.* **32**, (1834) 47). — Ammoniakalische Kaliumarsenatlsgg. werden durch einen Strom von 4 bis 6 Meidingerelementen selbst nach tagelanger Einw. nicht verändert; es bildet sich keine Spur von As_2O_3. MC. CAY (*Chem. Ztg.* **1890**, 509). — Aus Kaliumarsenatlsgg., die mit überschüssigem KCN versetzt sind, lassen sich einige andere Metalle elektrolytisch arsenfrei abscheiden. SMITH u. FRENCKEL (*Ber.* **23**, (1890) 601).

b) K_2HAsO_4,H_2O. (*Dikaliumarsenat*). — 1. Man fügt zu einer Lsg. von c) soviel KOH, als sie schon enthält. — 2. Man setzt zu einer wss. Lsg. von Arsensäure solange K_2CO_3, als Aufbrausen erfolgt. SCHEELE. — Trikline Prismen. Verliert bei 110 bis 120° sein Kristallwasser und schmilzt bei weiterem Erhitzen unter B. von $K_4As_2O_7$ zu einem weißen Glase. HÖRMANN (*Inaug.-Dissert., Erlangen* 1879). Zerfließt an der Luft. Die Lsg. färbt Veilchensaft grün. SCHEELE. — Verhält sich neutral gegen Lackmus, Rosolsäure, Methylorange, Phenacetolin; alkal. gegen Phenolphtaleïn, Lackmoid. R. THOMSEN (*Chem. N.* **49**, 119; *J. B.* **1884**, 1546; *Chem. N.* **52**, 18, 29; *Z. anal. Chem.* **24**, 222; *J. B.* **1885**, 1888). JOLY (*Compt. rend.* **102**, (1886) 316). — Für K_2HAsO_4 ber. 31.78% As; gef. 31.54% As. — Für $K_4As_2O_7$ ber. 35.72% As; gef. 35.39% As. HÖRMANN.

c) KH_2AsO_4. (*Monokaliumarsenat*). α) *Wasserfrei.* — 1. Man schmilzt gleiche Teile As_2O_3 und KNO_3, löst die M. in W. und läßt kristallisieren. MACQUER, GLASER (*Mag. Pharm.* **15**, 132). HÖRMANN (*Inaug.-Diss., Erlangen* 1879). — 2. Man versetzt eine wss. Lsg. von K_2CO_3 mit soviel Arsensäure, daß die Lsg. Lackmus rötet, diese Rötung aber beim Trocknen wieder verschwindet, und dampft ab. MITSCHERLICH. Dampft man eine für Lackmus neutrale Lsg. von Kaliumarsenat ab, so kristallisiert das obige Salz aus, während b) in Lsg. bleibt. MITSCHERLICH. — Aus den nach 1) und 2) erhaltenen Lsgg. kristallisiert das Salz wasserfrei. — Luftbeständige Kristalle, isomorph mit KH_2PO_4

und $(NH_4)H_2PO_4$, sowie $(NH_4)H_2AsO_4$. MITSCHERLICH. — Zwischen KH_2PO_4 und KH_2AsO_4 besteht Mischfähigkeit in jedem Verhältnisse. MUTHMANN (*Z. Kryst.* **23**, (1894) 368). a : c = 1 : 0.6633; TOPSOË. — Die aus Lsgg. von KH_2PO_4 und KH_2AsO_4 durch Abkühlung sich ausscheidenden Mischkristalle reichern sich an Phosphat, die Mutterlaugen an Arsenat an, so daß man durch wiederholte Umkristallisation der Mischkristalle zu reinem KH_2PO_4 gelangt. MUTHMANN u. KUNTZE (*Z. Kryst.* **23**, (1894) 368). — Spez. Gew. 2.638, THOMSON (*Ann. Phil.* **15**, (1820) 85); 2.832, SCHIFF; 2.862, TOPSOË; 2.851 bei 4°, SCHRÖDER. — Lichtbrechungsvermögen s. SÉNARMONT (*Pogg.* **86**, (1852) 35), TOPSOË u. CHRISTIANSEN (*Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **5**, *Raekke* **9**; *Ausz.*: *Ann. Chim. Phys.* [4] **31**, (1874) 1; *J. B.* **1873**, 138). — Wärmeleitungsvermögen s. v. LANG (*Pogg.* **135**, (1868) 39). — Spez. Wärme 0.175, KOPP, des wasserfreien ($KAsO_3$) 0.156, REGNAULT. — Spez. Gefrierpunktserniedrigung in W. 0.168, molekulare Gefrierpunktserniedrigung 30.2. RAOULT (*Compt. rend.* **98**, (1884) 510). — Das Salz verliert bei 288° nur wenig Wasser. THOMSON. Bei 140° entweicht kein W., bei 240 bis 290° 1 Mol. HÖRMANN. Schmilzt in der Rotglühhitze und geht dabei unter Wasserverlust in $KAsO_3$ über, THOMSON; dieses geht beim Lösen in W. wieder in KH_2AsO_4 über SCHIEFER (*Z. ges. Naturw.* **23**, (1864) 357), was auch daraus folgt, daß die Leitfähigkeit einer frisch bereiteten Lsg. von $KAsO_3$ derjenigen einer Lsg. von KH_2AsO_4 völlig gleich ist. WALDEN (*Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 54). Vgl. S. 458. — Verliert bei äußerst heftigem Glühen auf dem Gebläse etwas Sauerstoff. FRIEDHEIM (*Z. anorg. Chem.* **2**, (1892) 371). — Lösl. in 5.3 T. W. von 6°; die Lsg. besitzt D. 1.1134. Leichter lösl. in h. W., unl. in A. — Geschmack salpeterähnlich. THOMSON. — Verhält sich neutral gegen Lackmoid, Phenolphtaleïn. R. THOMSON (*Chem. N.* **52**, (1885) 18, 29; *Z. anal. Chem.* **24**, (1885) 222). Rötet Lackmuspapier, doch verschwindet die Rötung beim Trocknen. — Fällt nicht die Salze der Erdalkali- und Erdmetalle. MITSCHERLICH.

		THOMSON.	MITSCHERLICH.
K_2O	26.16	27.07	89.91
As_2O_5	63.87	65.43	
$2H_2O$	9.97	7.50	10.09
KH_2AsO_4	100.00	100.00	100.00

HÖRMANN fand 41.53% As (für KH_2AsO_4 ber. 41.66% As). — In dem Glühprod. fand MITSCHERLICH den Sauerstoffgehalt des K_2O zu dem des As_2O_5 = 1 : 4.94 statt = 1 : 5 (für K_2O,As_2O_5). HÖRMANN fand in demselben 46.04% As (für $KAsO_3$ ber. 46.29% As).

β) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Durch Lösen von 1 Mol. KH_2AsO_4 in 1 Mol. wss. H_3AsO_4 und Kristallisation über H_2SO_4. — Feine, federförmige Kristalle. FRIEDHEIM.

III. Kalium, Arsen und Stickstoff. *Kaliumarsenid-Ammoniak.* a) K_3As,NH_3. — Man kondensiert auf metallischem As und überschüssigem K flüssiges NH_3, welches das K auflöst. Das As geht in einen amorphen, gelben Körper über, der sich in flüssigem NH_3 wenig mit gelblicher Farbe löst. Dieser wird in einem geeigneten Apparate von der beigemengten Flüssigkeit getrennt und mit flüssigem NH_3 gewaschen. — Färbt sich bei Abwesenheit von überschüssigem NH_3 ziegelrot, dunkler als die analoge Na-Verb. (Vgl. S. 531.) Geht beim Erhitzen im Vakuum auf 300° in K_3As über. HUGOT (*Compt. rend.* **129**, (1899) 603).

b) K_2As_4,NH_3. — Man läßt auf As eine ungenügende Menge der Lsg. von K in flüssigem NH_3 einwirken. Man erhält eine rote Lsg., meist jedoch auch an den Wänden etwas K_3As,NH_3. Die durch Glaswolle filtrierte rote Lsg. gibt beim Verdunsten eine orangefarbene Masse. — Geht beim Erhitzen im Vakuum auf 300° in K_2As_4 über. HUGOT.

IV. Kalium, Arsen und Schwefel. A. *Kaliumsulfarsenite.* — Berzelius sah den kermesähnlichen Körper, den man durch Kochen von As_2S_3 mit einer Lsg. von K_2CO_3 oder Na_2CO_3 erhält, für ein Salz des As_2S_2 an; nach Nilson (*J. prakt. Chem.* **14**, (1876) 2) ist er aber ein Sulfarsenit (siehe bei e), da dem As_2S_2 die Fähigkeit, Sulfosalze zu bilden, nicht zukommt. (Vgl. S. 468.)

a) K_3AsS_3? (*Kaliumorthosulfarsenit*). — Scheidet sich bei Zusatz von A. zu einer Lsg., die As_2S_3 und K_2S im Verhältnis von b) enthält, als anfangs farbloser, aber rasch dunkelbraun werdender Sirup aus. Berzelius.

b) $K_4As_2S_5$? (*Kaliumpyrosulfarsenit*). — Bildet sich beim Erhitzen von B, b) unter Verflüchtigung von 1 Mol. S. — Gelbe M., welche zu einer dunklen Flüssigkeit schmilzt. Wird von W. zersetzt. Berzelius.

c) $K_6As_4S_9,8H_2O$. — Man verdampft die Lsg. von d) nicht ganz zur Trockne, behandelt mit W. und filtriert von der sich dabei bildenden blutroten M. (vielleicht $K_2As_4S_7$) ab. Beim Eintrocknen des Filtrats über H_2SO_4 erhält man c) als gelbe M. Nilson (*J. prakt. Chem.* **14**, (1876) 21).

			Nilson (im Mittel).
6K	234.6	24.27	23.47
4As	300.0	31.04	31.45
9S	288.0	29.79	30.47
$8H_2O$	144.0	14.90	
$K_6As_4S_9,8H_2O$	996.6	100.00	

d) $KAsS_2,2.5H_2O$. (*Kaliummetasulfarsenit*). — Man sättigt eine Lsg. von KSH mit As_2S_3 und verdampft im Vakuum. Berzelius; Nilson. — Amorphe, lebhaft rote, luftbeständige M.; in W. nicht vollständig und nicht ohne Zers. lösl. Wird von HCl selbst beim Erhitzen nur langsam unter Entw. von H_2S angegriffen; erst nach einiger Zeit erhält man reines As_2S_3. Nilson.

Durch Erhitzen einer Mischung von K_2CO_3 mit überschüssigem As_2S_3 in einer Retorte erhält man, wenn sich kein As_2S_3 mehr verflüchtigt, eine M., der W. das Salz d) entzieht, während ein rotes, sehr saures Sulfarsenit zurückbleibt. Berzelius.

			Nilson (Mittel)
K_2S	110.2	24.70	25.10
As_2S_3	246.0	55.13	54.90
H_2O	90.0	20.17	20.00
$KAsS_2,2.5H_2O$	446.2	100.00	100.00

e) KAs_3S_5,H_2O. — 1. Bei längerem Kochen einer konz. mit As_2S_3 gesättigten Lsg. von KSH entwickelt sich H_2S und scheidet sich e) in kugelförmigen Kristallaggregaten aus. — 2. Man sättigt eine konz. Lsg. von K_2CO_3 in der Siedehitze mit As_2S_3 und filtriert noch heiß vom ausgeschiedenen As_2S_2 ab. Das Filtrat erstarrt beim Erkalten zu einer hellgelben, amorphen M., die an der Luft im Laufe mehrerer Monate flüssig wird, wobei sich gleichzeitig die Verb. e) ausscheidet. — Rotbraune Kriställchen; u. Mk. Prismen. Schmilzt beim Erhitzen an der Luft zu einer dunklen M., die nachher unter Hinterlassung eines weißen Rückstands verbrennt. W. ist fast ohne Einw. HCl greift auch beim Kochen nur wenig unter schwacher B. von H_2S an. KOH löst schon in der Kälte zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Kochen unter B. von Sulfarsenat und Abscheidung von As zersetzt wird; HCl fällt aus der Lsg. As_2S_3. Ll. in Na_2CO_3 unter Entw. von CO_2. Nilson.

			Nilson. nach (1)	(nach (2)
K	39.1	8.84	8.11	7.43
3As	225.0	50.89	49.91	50.74
5S	160.0	36.19	36.60	35.91
H_2O	18.0	4.08	3.43	3.79
KAs_3S_5,H_2O	442.1	100.00	98,05	97.87

B. *Kaliumsulfarsenate.* a) K_3AsS_4,H_2O. (*Kaliumorthosulfarsenat.*) — 1. Man fügt zu einer mit As_2S_3 gesättigten Lsg. von KSH oder K_2S doppelt so viel KSH resp. K_2S als sie schon enthält und läßt im Vakuum verdunsten; dabei kristallisiert a) unter gleichzeitiger Reduktion eines Teils des As_2S_3 zu Arsen aus. NILSON. — Die wss. Lsg. von B, b) scheidet auf Zus. von A. eine konz. Lg. von a) ab, welche, bei mäßiger Wärme verdunstet, eine strahlige, zerfließliche M. hinterläßt. BERZELIUS. — Nach 1) hellgelbe, lange, vierseitige, wahrscheinlich rhombische Kristalle mit schief abgestumpften Enden. Sehr hygroskopisch. NILSON.

			NILSON.
3K	117.3	34.67	33.30
As	75.0	22.17	21.63
4S	128.0	37.84	38.34
H_2O	18.0	5.32	
K_3AsS_4,H_2O	338.0	100.00	

b) $K_4As_2S_7$. (*Kaliumpyrosulfarsenat*). — Man sättigt die Lsg. von K_2HAsO_4 in W. mit H_2S und verdampft im Vakuum. — Zähe, gelbliche, etwas kristallinische M., die nicht ganz trocken wird, sich an der Luft zuerst verflüssigt und dann zu einer kristallinischen M., welche rhombische Tafeln enthält, erstarrt. Zersetzt man die Lsg. mit CO_2, so fällt As_2S_5 aus, welches wenig (2,9 %) K_2S enthält. BERZELIUS.

c) $KAsS_3$. (*Kaliummetasulfarsenat*). — 1. Beim Vermischen von b) mit Alkohol scheidet sich a) aus und die Lsg. enthält das Metaarsenat; sie zersetzt sich beim Abdampfen. — 2. Zwei Mol. KSH lösen bei gewöhnlicher Temp. zwar mehr als $^1/_2$ Mol. As_2S_5, aber weniger als ein ganzes; läßt man diese Flüssigkeit an der Luft verdunsten, so bedeckt sie sich zuerst mit einer Schwefelhaut, und unter Abscheidung von As_2S_5 entsteht eine Lsg., die b) enthält. BERZELIUS.

C. *Kaliumsulfoxyarsenate.* a) $K_3AsOS_3,7H_2O$. (*Kaliumtrisulfoxyarsenat*). — Man behandelt As_2S_5 mit MgO wie bei Na_3AsOS_3 angegeben (vgl. S. 539), zers. aber das Mg-Salz mit KOH. Vermischt man das Filtrat mit A. und kühlt auf 0° ab, so erhält man ein gelbes Oel, das bei —10° zum Teil, dann in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung ganz, bei —30° sofort ganz erstarrt. — Gelbe kristallinische M., die sich selbst bei ziemlicher Kälte z. T. wieder verflüssigt. MC. CAY u. FOSTER (*Z. anorg. Chem.* **41**, (1904) 468).

		MC CAY u. FOSTER
K	27.27	27.21
As	17.41	17.08
S	22.33	22.00
O	3.71	
H_2O	29.28	28.30
$K_3AsOS_3,7H_2O$	100.00	

b) $K_3AsO_2S_2,?H_2O$. (*Kaliumdisulfoxyarsenat*). — Man kocht eine durch Einleiten von H_2S in K_3AsO_4 dargestellte Lsg. von K_3AsS_4, mit überschüssigem KOH und dampft stark ein. Die entstehenden, kleinen, gelblichen, sehr hygroskopischen Kristalle sind nicht rein und zersetzen sich beim Umkristallisieren in Arsenat und Sulfarsenat; sie geben jedoch beim Umsetzen mit $BaCl_2$ das entsprechende Ba-Salz (vgl. S. 556). WEINLAND u. RUMPF (*Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 63).

c) *Kaliummonosulfoxyarsenate.* α) $K_3AsO_3S,2H_2O$. (*Trikaliumonosulfoxyarsenat*). — 1. Nach den von WEINLAND u. GUTMANN (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) und von WEINLAND u. RUMPF (*Ber.* **29**, (1896) 1008) für das analoge Na-Salz (vgl. S. 541) angegebenen Methoden (jedoch nur in unreinem Zustande) erhalten. — Zur Reindarstellung löst man KH_2AsO_3S (c, γ) in einer, die berechnete um die Hälfte übersteigenden Menge reiner, CO_2-freier KOH, wobei etwas S ausfällt. Beim Verdunsten über H_2SO_4 und KOH kristallisieren farblose, prismatische, zwei cm lange und drei bis vier mm dicke, sehr hygroskopische, zuweilen sechsseitige, prismatische, pyramidenförmige Kristalle. — Rkk. wie die des Na-Salzes. WEINLAND u. RUMPF (*Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 51).

		Weinland u. Rumpf.
K	38.00	38.05
As	24.35	23.87
S	10.38	10.27
O	15.50	15.79 (Diff.)
H_2O	11.69	12.02
$K_3AsO_3S,2H_2O$	100.00	100.00

β) $K_2HAsO_3S,2.5H_2O$. (*Dikaliummonosulfoxyarsenat*). — Man löst KH_2AsO_3S in der um $^1/_7$ vermehrten theor. Menge KOH und verdunstet über H_2SO_4 und KOH. — Farblose, prismatische, sehr hygroskopische Kristalle. Weinland u. Rumpf (*Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 59).

		Weinland u. Rumpf.	
K	28.31	28.03	27.95
As	26.88	26.97	
S	11.47	11.38	11.30
O	17.21	17.40 (Diff.)	
H_2O	16.13	16.22	
$K_2HAsO_3S,2.5H_2O$	100.00	100.00	

γ) KH_2AsO_3S,H_2O. (*Monokaliummonosulfoxyarsenat*). — 1. Bildet sich beim Durchleiten eines lebhaften Stromes von H_2S durch eine k. gesättigte Lsg. von K_2HAsO_4, Bouquet u. Cloëz (*Ann. Chim. Phys.* [3] **13**, (1845) 44; *Ann.* **56**, (1845) 216), KH_2AsO_4, Mc. Cay (*Am. Chim. J.* **10**, (1888) 463), neben As_2S_5 und kristallisiert in der Kälte allmählich aus. (Vgl. III, 2, 482.) Oder man erhitzt die Kaliumarsenatlsg. zum Sd. und leitet H_2S bis zum Erkalten ein. Mc. Cay. — Mit A. und Ae. zu waschen. — 2. Die hellgelbe M., welche beim Kochen von As_2S_3 in konz. Lsg. von K_2CO_3 entsteht, wird (siehe III, 2, 518) mit A. ausgewaschen und geht, falls sie mit demselben in einem verschlossenen Gefäße stehen bleibt, allmählich vollständig in kleine Kristalle von KH_2AsO_3S über. — 3. Eine durch Sättigen von Arsensäure mit K_2CO_3 in der Wärme erhaltene Lsg. von Kaliumarsenat vermag As_2S_5 aufzulösen; man filtriert vom ausgeschiedenen S ab und erhält beim Verdampfen KH_2AsO_3S. Nilson (*J. prakt. Chem.* **14**, (1876) 155). — 4. Man zersetzt eine konz. Lsg. von K_3AsO_3S mit der berechneten Menge Salicylsäure und fällt das entstehende KH_2AsO_3S mit A. Anorganische SS. statt der Salicylsäure wirken stark zersetzend. Kurze Nadeln. Weinland u. Rumpf (*Ber.* **29**, (1896) 1011). — Vierseitige, mehr oder weniger lange, gegen das eine Ende spießförmig zugespitzte, gegen das andere nach beiden Seiten abgestumpfte, farblose, luftbeständige Kristalle. — Verliert bei 170° W., ohne zu schmelzen; schmilzt bei höherer Temp., worauf sich zuerst As_2S_3 und dann As verflüchtigt. — Wl. in k. W., leichter in h., aber nicht ohne Zers. Bouquet u. Cloëz, Nilson. — SS. machen in verd. k. Lsg. H_3AsO_3S frei (ohne Entw. von H_2S). Mc. Cay (siehe III, 2, 482). Das Salz selbst wird durch HCl unter Abscheidung eines gelben Körpers (wahrscheinlich von Schwefel) zersetzt. — Lösl. in Alkalien; nach der Zers. durch $AgNO_3$ enthält diese Lsg. H_3AsO_4. Nilson.

	ber. von Nilson.		Bouquet u. Cloëz.	Nilson nach 2.	Nilson nach 3.	Mc. Cay nach 1.	Weinland u. Rumpf.
K_2O	94.2	24.02	23.69	23.75	23.70	23.96	
2As	150.0	38.24	38.02	37.54	37.13	38.36	
2S	64.0	16.32	16.10	17.52	16.20	16.12	16.34
3O	48.0	12.24					
$2H_2O$	36.0	9.18	9.50	9.33		9.46	
KH_2AsO_3S,H_2O	392.2	100.00					

D. $K_3AsO_3,10K_2SO_4$. *Kaliumorthoarsenit-Kaliumsulfat.* — Kristallisiert aus einer Lsg. von 21.8 T. K_2SO_4 und 3 T. K_3AsO_3 in W. beim Abdampfen und langsamen Erkalten. — Kleine, glänzende Prismen, u. Mk. von hexagonalem Habitus. Stavenhagen (*Z. angew. Chem.* (1894) 166).

			Stavenhagen.
$23K_2O$	54.64	53.71	53.88
$20SO_3$	40.37		40.79
As_2O_3	4.99	4.21	4.46
$K_3AsO_3,10K_2SO_4$	100.00		99.13

E. *Kaliumarsensulfate.* a) $2K_2O,As_2O_5,2SO_3,3H_2O$. — Man mischt eine Lsg. von 2 Mol. KH_2AsO_4 mit 1 Mol. H_2SO_4 und dampft ab; beim Erkalten scheidet sich zuerst $KHSO_4$ und dann das Salz in langen, harten, glänzenden Nadeln aus. — Zerfällt beim Umkristallisieren in Arsensäure und K_2SO_4; aus der Mutterlauge erhält man bei genügender Anreicherung der Arsensäure wieder die Verb. zurück. — Verliert bei 130° 0.13 %, 140° 2.47 %, 150° 4.62 %, 160° 5.77 %, 230° 5.77 % Wasser, während aus $KHSO_4$ bei 315° nur Spuren W., aus KH_2AsO_4 bei 240° etwa 1 Mol. W. fortgeht. Ist daher keine Verbindung von KH_2SO_4 mit KH_2AsO_4, sondern analog der Phosphorverb. (vgl. S. 488) konstituiert. Friedheim u. Mozkin (*Z. anorg. Chem.* 6, (1894) 288).

			Friedheim u. Mozkin.
$2K_2O$	29.72	29.61	29.48
As_2O_5	36.39	36.05	36.68
$2SO_3$	25.34	25.48	25.61
$3H_2O$	8.55	8.62	8.50
$2K_2O,As_2O_5,2SO_3,3H_2O$	100.00	99.76	100.27

b) $5K_2O,As_2O_5,8SO_3,6H_2O$. — Beim Eindampfen eines Gemenges von gleichen Mol. KH_2AsO_4 und H_2SO_4 entsteht eine weiße Kristallmasse, deren in der Kälte bereitete wss. Lsg. über konz. H_2SO_4 das Salz ausscheidet. — Lange, feine, verwachsene Nadeln. — D.[22] 2.289. — Ist als $As(OK)(OSO_3K)_4,3H_2O$ aufzufassen und zerfällt beim Umkristallisieren nach: $As(OK)(OSO_3K)_4,3H_2O = H_3AsO_4 + K_2SO_4 + 3KHSO_4$. Friedheim u. Mozkin.

Durch Einw. von 3 bzw. 6 Mol. H_2SO_4 auf 1 Mol. KH_2AsO_4 Verbb. zu erhalten, welche den Arsenmolybdaten mit 3 bzw. 6 Mol. MoO_3 entsprechen würden, gelang nicht, da sirupöse, nicht zur Kristallisation zu bringende Lsgg. entstanden. Friedheim.

			Friedheim u. Mozkin.
$5K_2O$	32.46	32.32	32.73
As_2O_5	15.89	16.30	16.48
$8SO_3$	44.19	43.99	43.95
$6H_2O$	7.46		
$As(OK)(OSO_3K)_4,3H_2O$	100.00		

V. Kalium, Arsen und Selen. A. $KAsSe_3,2H_2O$. (*Kaliummetaselenoarsenat*). — Man löst 3 oder auch 6 g KOH in 8 ccm W. und kocht einige Zeit mit 5 g grauem Se; darauf fügt man 11 g As_2Se_5 hinzu und kocht, das verdampfende W. ersetzend, zehn Minuten. Nach völligem Abkühlen filtriert man durch angefeuchtete Watte in 200 ccm absol. A., rührt um und läßt kristallisieren. Der Versuch mißlingt häufig, weil sich Se ausscheidet. Ist jedoch Kristallisation eingetreten, so gießt man den A. ab und schwenkt mit wenig W. um. Da $KAsSe_3$ in der Lsg. der gleichzeitig entstehenden Salze K_2SeO_3 und $K_6As_2O_3Se_5$ (vgl. B.) unl. ist, so bleibt es hierbei zurück und wird dann auf Thon getrocknet. Nicht umkristallisierbar. — Mikroskopische, drusig kristallisierte, purpurrote Prismen, mit rotgelber bis braunroter Farbe durchsichtig, Doppelbrechung und gerade Auslöschung zeigend; von starkem Glanz und fast metallischem Reflex. Wl. in k. W., ll. beim Erhitzen zu einer völlig klaren Lsg., die aber, wenn verdünnt, bald unter Se-Abscheidung zerfällt. Bei Ggw. von Alkali oder H_2S etwas länger haltbar. SS. zersetzen in H_2Se und As_2Se_5. Pb- und Ag-Salze geben schwarze Ndd., Ba-Salze eine rötlichweise, leicht zersetzliche Fällung. Clever u. Muthmann (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 130).

		Clever u. Muthmann.	
K	10.07	10.87	10.28
As	19.21	19.97	19.91
Se	61.24	59.19	60.92
H_2O	9.30	9.30	9.30
$KAsSe_3,H_2O$	99.82	99.33	100.41

B. $K_6As_2O_3Se_5,10H_2O$. (*Kaliumoxylselenoarsenat* nach Clever u. Muthmann). — Man trägt in 10 g möglichst konz. Kalilauge unter Kühlung allmählich 5 g As_2Se_5 ein und filtriert durch angefeuchtete Watte in 300 ccm abs. A. hinein. Nach gehörigem Umschütteln stellt man an einem kühlen Orte zur Kristallisation, wobei man, wenn nach einigen Stunden noch keine Kristallisation eingetreten ist, den A. abgießt und erneuert, um die Kristallisation möglichst zu beschleunigen, da die stets stattfindende Zers. unter Se-Abscheidung sonst zu stark wird. Deshalb ist es auch unmöglich, den Körper durch Kristallisation aus W. zu gewinnen. — Schön orangerot gefärbte Kristallmasse, aus zahllosen, fein verfilzten Nädelchen bestehend, u. Mk. mit gelblicher Farbe durchscheinend, doppelbrechend und von grader Auslöschung. — Ungemein empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit; färbt sich an der Luft bald dunkler, zerfließt und bedeckt sich mit grauem Selen. — Ll. in W. mit grüngelber Farbe; die Lsg. zers. sich leicht an der Luft unter Abscheidung von rotem Se, während As_2O_3 in Lsg. bleibt. — Mit Schwermetallsalzen entstehen dunkle, amorphe Abscheidungen, wohl von Metallseleniden; mit Ba-Salzen ein rötlichweißer, leicht zersetzlicher Körper. Säuren geben As_2Se_5. — Die Konstitution ist wahrscheinlich $\begin{matrix}(KSe)_2 \\ KO\end{matrix}\!\!>\!As\!<\!\begin{matrix}Se \\ O\end{matrix}\!>\!As\!<\!\begin{matrix}(SeK)_2 \\ OK\end{matrix}$. Clever u. Muthmann (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 124).

		Clever u. Muthmann.
K	23.93	23.23
As	15.24	14.89
Se	38.93	39.22
O	3.72	4.78
H_2O	18.18	17.88
$3K_2O,As_2S_5,10H_2O$	100.00	100.00

C. *Kaliumarsenselenate.* a) $2K_2O,As_2O_5,2SeO_3,3H_2O$. — Aus 1 Mol. Selensäure, 2 Mol. H_3AsO_4 und 2 Mol. KOH, wie das analoge Phosphat (vgl. Bd. II, 1, 143). Weinland u. Barttlingck (*Ber.* **36**, (1903) 1403).

		Weinland u. Barttlingck.
K_2O	25.95	26.19
As_2O_5	31.65	31.46
SeO_3	34.97	34.70
H_2O	7.43	
$2K_2O,As_2O_5,2SeO_3,3H_2O$	100.00	

b) $3.5K_2O,As_2O_5,5SeO_3,5.5H_2O$. — Scheidet sich aus einer konz. Lsg. von 1 Mol. H_2SeO_4, 4 Mol. H_3AsO_4 und 1 Mol. KOH beim Verdunsten über H_2SO_4 aus. — Klare, gerade abgeschnittene, flache Prismen. Ll. in W., trübt sich dabei nicht; luftbeständig, verliert über H_2SO_4 kein Wasser. Weinland u. Barttlingck.

		Weinland u. Barttlingck.
K_2O	25.49	25.80
As_2O_5	17.77	17.51
SeO_3	49.09	49.23
H_2O	7.65	
$3.5K_2O,As_2O_5,5SeO_3,5.5H_2O$	100.00	

VI. Kalium, Arsen, Schwefel und Selen. $3K_2S,As_2Se_5,12H_2O$. *Kaliumsulfoselenoarsenat.* — In eine, unter Verwendung von 7.5 g KOH und 5 ccm W. dargestellte Lsg. von K_2S werden 6 bis 7 g As_2Se_5 eingetragen, welche sich unter Erwärmen lösen. Die durch Erhitzen zum Sd. dar-

gestellte braune Lsg. wird in 300 ccm absol. A. filtriert und erstarrt nach einigen Stunden zu einem Haufwerk kleiner Nadeln von der Farbe des Bichromats. Durch Verdunsten der wss. Lsg. im Vakuum über H_2SO_4 auch in etwas dunkleren, mikroskopischen, rektangulären Täfelchen erhältlich. — Sehr empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit. Schmilzt bei Handwärme zu einem rötlichgelben Liquidum. Sll. in W.; SS. zersetzen diese Lsg. unter Entw. von H_2S (nicht H_2Se) und Fällung von As_2Se_5 und Schwefel. — Metallsalze fällen eine Mischung von As_2Se_5 und Metallsulfid. CLEVER u. MUTHMANN (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 133).

		CLEVER u. MUTHMANN.
K	21.45	21.27
As	13.75	13.79
S	8.79	8.66
Se	36.20	36.59
H_2O	19.79	19.75
$3K_2S,As_2Se_5,12H_2O$	99.98	100.06

VII. Kalium, Arsen und Halogene. *Uebersicht:* A. *Kaliumfluorid-Arsenpentafluorid.* a) $2(KFl,AsFl_5),H_2O$, S. 523. — b) $2KFl,AsFl_5,H_2O$, S. 523. — B. *Kaliumfluorid-Arsenoxyfluorid.* $KFl,AsOFl_3,H_2O$, S. 523. — C. $(2KFl,AsFl_5),(2KFl,AsOFl_3),3H_2O$. S. 524. — D. *Kaliumchlorid-Arsentrioxyd.* a) KCl,As_2O_3, S. 524. — b) $KCl,2As_2O_3$, S. 524. — E. $KBr,2As_2O_3$, S. 524. — F. *Kaliumjodid-Arsentrioxyd.* a) KJ,As_2O_3, S. 525. — b) KJ, $2As_2O_3$, S. 525. — G. *Kaliumjodid mit saurem Kaliumarsenit* (?) a) $2KOH,3As_2O_3,2KS$, S. 525. — b) $2KOH,3As_2O_3,2KJ$, S. 525.

A. *Kaliumfluorid-Arsenpentafluorid.* a) $2(KFl,AsFl_5),H_2O$. — Durch Konzentration einer Lsg. von Kaliumarsenat in überschüssiger HFl. — Kleine Kristalle. Rhombisch bipyramidal a : b : c = 0.8401 : 1 : 2.5172. Beobachtete Formen: a{100}, b{010}, c{001}, n{120}, r{101}, q{011}, s{102}, o{111}, k{013}, x{112}. Dicke Tafeln nach c oder a. Die Zone a, r, c gestreift. (001) : (011) = *68°20'; (001) : (111) = *75°40'; (111) : (1$\bar{1}$1) = 77°6'; (120) : ($\bar{1}$20) = 61°32'; (001) : (112) = 62°56'. MARIGNAC (*Bibl. univ., Arch. sc. phys. nat. genève* **28**, (1867) 13); GROTH (*Chem. Kryst.* I, 580). — In trockenem Zustand ziemlich beständig; verliert in wss. Lsg. leicht HFl und geht in B.) über. — Schmilzt leicht beim Erhitzen in einer Röhre unter Entw. von W. und HFl. MARIGNAC (*Arch. phys. nat.* **28**, (1867) 5; *Ann.* **145**, (1868) 248).

			MARIGNAC.	
2K	78	16.46	17.66	17.48
2As	150	31.64	31.91	32.42
12Fl	228	48.10	49.37	
H_2O	18	3.80	4.13	4.8
$2(KFl,AsFl_5),H_2O$	434	100.00	103.07	

b) $2KFl,AsFl_5,H_2O$. — Man setzt zu A, a) oder B) einen Ueberschuß von KFl und HFl und verdampft. — Luftbeständige, ziemlich dicke, glänzende Kristalle. Rhombisch bipyramidal; a : b : c = 0.8847 : 1 : 0.6453. Beobachtete Formen: m{110}, c{001}, b{010}, n{210}, o{111}, q{011}, k{021}. Große Prismen nach der c-Achse. (110) : (1$\bar{1}$0) = *83°0'; (001) : (011) = *32°50'; (001) : (111) = 44°15'; (111) : (1$\bar{1}$1) = 55°4. MARIGNAC. GROTH (*Chem. Kryst.* I, 575).

			MARIGNAC.
2K	78	25.66	25.60
As	75	24.67	23.58
7Fl	133	43.75	44.36
H_2O	18	5.92	7.40
$2KFl,AsFl_5,H_2O$	304	100.00	100.94

B. $KFl,AsOFl_3,H_2O$. *Kaliumfluorid-Arsenoxyfluorid.* — Bildet sich, wenn Kaliumarsenat in einer ungenügenden Menge HFl gelöst wird, sowie beim Umkristallisieren von A, a) aus W. — Sehr spitze, rhombische Blätter. MARIGNAC.

			Marignac.
K	39	17.41	17.75
As	75	33.48	31.69
4Fl	76	33.00	32.11
O	16	7.14	
H_2O	18	8.02	9.00
$KFl,AsOFl_3,H_2O$	224	100.00	

C. $(2KFl,AsFl_5),(2KFl,AsOFl_3),3H_2O$ *oder* $4KFl,As_2OFl_8,3H_2O$. — 1. Durch wiederholte Umkristallisation von A, b) aus W. — 2. Durch Zusatz von KFl zu B). — Stark glänzende, flächenreiche Kristalle, die meist verwachsen oder zu Warzen gruppiert sind. Marignac.

			Marignac.
4K	156	25.83	26.00
2As	150	24.83	25.27
12Fl	228	37.75	39.31
O	16	2.65	
$3H_2O$	54	8.94	9.6
$4KFl,As_2OFl_8,3H_2O$	604	100.00	

D. *Kaliumchlorid-Arsentrioxyd.* — a) KCl,As_2O_3. Scheidet sich allmählich aus, wenn man in eine Lsg. von 100 T. Kaliumarsenit (mit 66 % As_2O_3) in 200 T. W. so lange CO_2 einleitet, bis der größte Teil des Alkalis gesättigt ist, und 30 T. KCl, in 150 T. W. gelöst, hinzufügt. Erwärmt man die Rk.-flüssigkeit und läßt sie sehr langsam erkalten, so entstehen schöne Kristalle von D, a), welche hartnäckig Mutterlauge zurückhalten. — Perlglänzende Blätter von hexagonalem Typus und talgartiger Konsistenz. Erleidet bei 240° Zers. und zerfällt dabei wie die Verb. E.) (vgl. unten). — Kaltes W. zerlegt in die Komponenten; aus der Lsg. in h. W. kristallisiert beim Erkalten As_2O_3. Rüdorff (*Ber.* **19**, (1886) 2668).

		Rüdorff.
K	14.34	14.33
Cl	13.00	13.09
As_2O_3	72.66	72.59
KCl,As_2O_3	100.00	100.01

b) $KCl,2As_2O_3$. — Man löst in 500 ccm T. einer warmen Kaliumarsenitlsg., die 133.5 T. As_2O_3 und 48.0 T. K_2CO_3 enthält, 24.0 T. KCl und läßt möglichst langsam erkalten. — Harte, spröde, glänzende Kristalle. — Leichter lösl. in W. als die entsprechende Bromverb. Rüdorff.

		Rüdorff.
K	8.33	8.38
Cl	7.55	7.48
$2As_2O_3$	84.12	84.09
$KCl,2As_2O_3$	100.00	99.95

E. $KBr,2As_2O_3$. *Kaliumbromid-Arsentrioxyd.* — Bildet sich wie die entsprechende Jodverb. aus KBr und Kaliumarsenit, Schiff u. Sestini (*Ann.* **228**, (1885) 72), Rüdorff, aus Br und Kaliumarsenit, Schiff, nicht aus KBr und As_2O_3. Schiff. — Man erwärmt eine Lsg. von Kaliumarsenit, die im Lit. 63.0 T. As_2O_3 und 22.7 T. K_2CO_3 enthält, zum Sieden, setzt die ber. Menge KBr hinzu und läßt möglichst langsam erkalten. Rüdorff. — Glänzende, harte Kristalle, u. Mk. sechs- oder auch zwölfseitige Säulen. Luftbeständig. Zerfällt beim Erhitzen auf 300° und verhält sich dabei wie ein Gemenge von As_2O_3 und KBr; As_2O_3 und As sublimieren, das Br bleibt an K gebunden zurück. Rüdorff. — Etwas löslicher in W. als die Jodverb. Schiff.

	Ber. v. Rüdorff.	Schiff.	Rüdorff.
K	7.57	8.60	7.58
Br	15.53	15.43	15.58
$2As_2O_3$	76.90	77.97	76.84
$KBr,2As_2O_3$	100.00	102.00	100.00

F. *Kaliumjodid-Arsentrioxyd.* a) KJ,As_2O_3. — Man mischt verd. jodwasserstoffsaure Lsgg. von AsJ_3 und KJ und läßt erkalten; kristallinische, wahrscheinlich hexagonale Krusten; u. Mk. kleine, gelbe, sechsseitige Plättchen. WHEELER (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 457).

		WHEELER.
K	10.74	10.75
J	34.88	34.13
2As	41.20	42.85
3O	13.18	
KJ,As_2O_3	100.00	

b) $KJ,2As_2O_3$. α) *Bildung.* — 1. Bei der Einw. von KJ auf Kaliumarsenit. SCHIFF u. SESTINI (*Ann.* **228**, (1885) 72); RÜDORFF (*Ber.* **19**, (1886) 2668). — Entsteht aber nur, wenn das Alkali des Kaliumarsenits teilweise durch CO_2 neutralisiert ist; der Nd., den man beim Vermischen der konz. Lsgg. erhält, ist amorph und zeigt die obige Zus. nur annähernd. RÜDORFF. Aus verd. Lsgg. erhält man Kristalle. SCHIFF, RÜDORFF. — 2. Man sättigt eine Lsg. von KJ in der Siedehitze mit As_2O_3. SCHIFF. RÜDORFF. — Nach EMMET (*Am. J. sci.* (*Sill.*) **18**, (1830) 58) entsteht hierbei, sowie nach 1), wenn das Kaliumarsenit mit Essigsäure gerade neutralisiert wird, eine Verb. $2KJ,3As_2O_3$; HARMS erhielt so einen Körper, der etwas weniger K enthielt. Nach SCHIFF u. RÜDORFF entsteht nach 2) $KJ,2As_2O_3$. — Nach RÜDORFF haben die amorphen Ndd. wechselnde Zus. und halten hartnäckig Alkalien zurück. — 3. Aus J und Kaliumarsenit. Aus verd. Lsg. erhält man Kristalle. SCHIFF.

β) *Darstellung.* — Eine verd. mit CO_2 gesättigte Lsg. von Kaliumarsenit (As : K = 1 : 1) wird in der Wärme mit KJ (As_2O_3 : KJ = 2 : 1) versetzt. Bei ganz langsamem Erkalten scheiden sich an den Gefäßwandungen oder an eingestellten Glasplatten feste, kristallinische Krusten ab. Mit kaltem W. zu waschen, da sie Mutterlauge enthalten zu zerreiben und bei 130° zu trocknen. RÜDORFF. — Glänzende, harte Kristalle; u. Mk. hexagonale Säulen mit der Endfläche. — Luftbeständig. Wird erst beim Erhitzen auf etwa 350° zersetzt; erhitzt man bei Luftzutritt, so entsteht ein Sublimat von As_2O_3 und J, während Kaliumarsenat zurückbleibt; erhitzt man in einer CO_2-Atmosphäre, so sublimieren nur As_2O_3 und As, während KJ zurückbleibt. Ein Gemenge von As_2O_3 und KJ verhält sich ebenso. RÜDORFF. — Löst sich in 40 T. W. von gewöhnlicher Temp., in 20 T. heißen W., SCHIFF, in letzterem Falle nicht ohne teilweise Zers. SCHIFF, RÜDORFF. — Ll. in KOH, weniger leicht in K_2CO_3. — SS. zersetzen unter Jodausscheidung. SCHIFF.

	ber. von RÜDORFF	SCHIFF u. SESTINI. nach 1).		nach 2).	RÜDORFF.
K	6.99	7.37	7.58	7.40	6.93
J	22.58	22.81		23.09	22.59
As_2O_3	70.42				70.48
$KJ,2As_2O_3$	100.00				

RÜDORFF bestimmte die Menge des den Kristallen anhaftenden K_2CO_3 (0.23%) und berücksichtigte sie bei der Berechnung. — SCHIFF u. SESTINI fanden nach 1) 52.51 u. 53.37; nach 2) 53.42; nach 3) 52.45 u. 52.94 As; ber. 53.41.

G. *Saures Kaliumarsenit mit Kaliumjodid* (?). a) $2KOH,3As_2O_3,2KJ$ (Formulierung nach HARMS). — Fällt beim Einleiten von CO_2 in die h. gesättigte wss. Lsg. von b) als schwerer Nd. aus. HARMS (*Ann.* **91**, (1854) 371).

		HARMS.	
K_2O	9.07	8.43	
As_2O_3	57.17	57.67	57.43
KJ	32.03	31.61	31.51
H_2O	1.73		
$2KOH,3As_2O_3,2KJ$	100.00		

b) $6KOH,3As_2O_3,2KJ$. — Der durch Versetzen von Kaliumarsenit mit KJ entstehende Nd. wird in h. A. gelöst und so lange CO_2 in die Lsg. eingeleitet, bis sich eine Salzhaut bildet; zugleich trennt sich die Flüssigkeit

in eine untere wss. und in eine alkoh. Schicht, aus welch letzterer beim Verdampfen das Salz kristallisiert. — Wird schon durch h. W., sogleich durch verd. SS. zersetzt; CO_2 gibt damit a). HARMS.

		HARMS.	
K_2O	22.39	21.35	21.15
As_2O_3	47.01	46.91	46.87
KJ	26.32	26.06	25.98
H_2O	4.28	5.43	4.67
$6KOH,3As_2O_3,2KJ$	100.00	99.75	98.67

VIII. Kalium, Arsen und Kohlenstoff. A. *Kaliumarsenosooxalat.* $3K_2O, As_2O_3, 6C_2O_3, 3H_2O$. (?) — Kristallisiert aus einer Lsg. von As_2O_3 in h. Lsg. von saurem Kaliumoxalat beim Erkalten in schönen, harten, glasglänzenden Kriställchen und ist wahrscheinlich $3K_2O,As_2O_3,6C_2O_3,3H_2O$. Enthält 25.94 % K_2O und 20.47 As_2O_3 (ber. 27.7 K_2O und 19.4 As_2O_3). SOUCHAY u. LENSSEN. — Ist nach ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 305) ein Gemenge von Kaliumbioxalat und Arsentrioxyd. Oxalate und Arsenite zersetzen sich unter Ausscheidung von As_2O_3.

B. *Kaliumtartrarsenit.* $K(AsO)H_4C_4O_6$ *mit* $^1/_2$ *oder* $1H_2O$. — Wie das entspr. NH_4-Salz (S. 513). MITSCHERLICH. Man fügt As_2O_3 in kleinen Anteilen zu einer sd. konz. Lsg. von $KH_5C_4O_6$, so lange noch etwas in Lsg. geht, filtriert heiß, läßt abkühlen und versetzt dann mit dem doppelten Vol. Alkohol. Das schnell ausfallende, feinkristallinische, weiße Pulver wird mit A. gewaschen und auf Thon getrocknet. Auch die Mutterlauge setzt nach zwölfstündigem Stehen noch lange Nadeln ab, welche die gleiche Zus. besitzen. — Wird durch W., auch in der Kälte, leicht in As_2O_3 und $KH_5C_4O_6$ zersetzt. Aus verd. A. kristallisiert es in langen Nadeln, wahrscheinlich aber gleichfalls nicht ohne Zersetzung. HENDERSON u. EWING (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 104); auch erwähnt von ADAM (*Compt. rend.* **118**, 1274).

Lösl. in 8 Gew. T. k. W. — Das Rotationsvermögen variiert zwischen $[\alpha]_D = + 26°40'$ und $[\alpha]_D = + 21°13'$. BAUDRAN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 548). — Während das berechnete Molekulargewicht 278.16 beträgt, findet man in verd. Lsgg. durch Gefrierpunktserniedrigung ein viel niedrigeres, nämlich für eine Lsg. von 0.5598 g in 100 ccm W. nur 96, für eine solche von 1.1196 g in 100 ccm W. nur 141, woraus auf Hydrolyse und Dissoziation geschlossen werden muß. Noch deutlicher ersieht man dieselbe aus Leitfähigkeitsbestimmungen:

v	25	50	100	200	400	800	1600
μ	91.97	99.22	106.51	113.39	131.55	153.78	186.40

KAHLENBERG (*Z. physik. Chem.* **17**, (1895) 604).

Ein *isomeres Salz*, welches sich nur in 25 T. W. löst, erhält man in kleinen Prismen durch Umsetzung von tartrodiarseniger Säure (S. 513) mit $K_2H_4C_4O_6$. $[\alpha]_D = 22°30'$. BAUDRAN.

		HENDERSON u. EWING.
	Berechnet mit $1H_2O$	Gefunden
As	25.34	25.75
H_2O	6.08	6.23

		BAUDRAN.
	ber. mit $^1/_2H_2O$.	Mittel
$KH_5C_4O_6$ + Wasser	66.60	66,17
As_2O_3	33.40	33.82
$K(AsO)H_4C_4O_6,^1/_2H_2O$	100.00	99.99

C. *Kaliumtartrarsenat.* $K(AsO_2)H_4C_4O_6,2.5H_2O$. — Man sättigt die h. Lsg. von 1 T. H_3AsO_4 in 6 T. W. unter Schütteln mit feingepulvertem $KH_5C_4O_6$ und läßt das Filtrat, welches noch freie H_3AsO_4 enthält, entweder zum Kristallisieren erkalten, oder fällt es besser durch A., wäscht das erhaltene, bald amorphe, bald kristallinische Pulver schnell mit A., und trocknet es an der Luft. PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **6**, (1842) 63; *Ann.* **44**, (1842) 100; auch *J. prakt. Chem.* **28**, (1843) 18). — Weißes, feinkristallinisches Pulver. HENDERSON u. EWING. — Verliert 2.5 Mol. W. bei

130°, entwickelt bei stärkerem Erhitzen unter Bräunung den Geruch nach gebranntem Zucker und Kakodyloxyd. — Sll. in W., aber diese Lsg. läßt unter Freiwerden der H_3AsO_4 bald $KH_5C_4O_6$ anschießen. Ueberschüssige H_3AsO_4 hindert diese Abscheidung von $KH_5C_4O_6$, und aus einem solchen Gemisch läßt sich durch A. immer das unzersetzte Doppelsalz fällen. Pelouze.

Arsen und Rubidium.

I. Rubidium, Arsen und Selen. *Rubidiumarsenselenat.* $2Rb_2O,As_2O_5,2SeO_3,3H_2O$. — Bildung und Eigenschaften, wie die des analogen Phosphats, Bd. II, 1, 210. Weinland u. Barttlingck (*Ber.* **36**, (1903) 1403).

		Weinland u. Barttlingck.
Rb_2O	40.97	40.53
As_2O_5	25.23	24.95
SeO_3	27.88	28.08
H_2O	5.92	
$2Rb_2O,As_2O_5,2SeO_3,3H_2O$	100.00	

II. Rubidium, Arsen und Halogene. (Vgl. S. 453, 498). A. $3RbCl,2AsCl_3$. *Rubidiumchlorid-Arsentrichlorid.* — Man mischt gesättigte Lsgg. von RbCl und As_2O_3 in 20 %iger HCl und fügt ganz konz. HCl hinzu, worauf sich blaßgelbe Kristalle, von bis 5 mm Durchmesser ausscheiden. — Trigonal. a = 88°56' (a : c = 1 : 1.210). Wheeler. Beobachtete Formen: c{111}, m{$\bar{2}$11}, selten: r{100}, z{22$\bar{1}$}. Hexagonale Tafeln. Meist Durchkreuzungszwillinge nach r. (100) : (111) = 54°28½'; (111) : ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) = *71°3'. Vollkommen spaltbar nach c. Optisch negativ. — Läßt sich aus 20 %iger HCl umkristallisieren; aus 15 %iger HCl erhält man B.). 100 T. HCl D. 1.2 lösen 2.935 T. des Salzes. Wheeler (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 451; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **46**, (1893) 88).

		Wheeler.
3Rb	35.33	35.55
2As	20.66	20.14
9Cl	44.01	44.04
$3RbCl,2AsCl_3$	100.00	99.73

B. $RbCl,As_2O_3$. *Rubidiumchlorid-Arsentrioxyd.* — Scheidet sich beim Umkristallisieren von A) aus 15 %iger HCl als weiße, kristallinische Kruste ab. U. Mk. unregelmäßige Körnchen oder Plättchen von unbestimmter Kristallform. Wheeler.

		Wheeler.
Rb	26.80	26.90
Cl	11.13	11.41
2As	47.03	
3O	15.04	
$RbCl,As_2O_3$	100.00	

C. $3RbBr,2AsBr_3$. *Rubidiumbromid-Arsentribromid.* — Aus h. konz. Lsg. von RbBr in 40 %iger HBr auf Zusatz von $AsBr_3$ beim Erkalten. Bei Ueberschuß von RbBr prismatische, bei Ueberschuß von $AsBr_3$ anders ausgebildete Kristalle. — Kleine, bernsteingelbe Kristalle. Trigonal. a = 88°42' (a : c = 1 : 1.220). Beobachtete Formen: c{111}, m{$\bar{2}$11}, r{108}, z{22$\bar{1}$}. Prismatisch nach m. Zwillinge nach r. (100) : (111) = *54°38'; (100) : (22$\bar{1}$) = 48°7½. Vollkommen spaltbar nach c. Optisch negativ. — Wird durch W. zersetzt, aus konz. HBr ohne Veränderung umkristallisierbar, aus verd. HBr entsteht D). Wheeler.

		Wheeler. Bei Ueberschuß von $AsBr_3$	Wheeler. Bei Ueberschuß von RbBr.
3Rb	22.77		23.35
2As	13.31		12.55
9Br	63.92	64.43	63.97
$3RbBr,2AsBr_3$	100.00		99.87

D. $RbBr,As_2O_3$. *Rubidiumbromid-Arsentrioxyd.* — Durch Umkristallisieren von C.) aus verd. HBr. — Weiße, beim Trocknen etwas gelb werdende Kristallkruste. Hexagonal. Wheeler.

		Wheeler.
Rb	23.52	24.24
Br	22.01	24.53
2As	41.27	40.06
3O	13.20	
$RbBr,As_2O_3$	100.00	

E. $3RbJ,2AsJ_3$. *Rubidiumjodid-Arsentrijodid.* — Eine Lsg. von RbJ in starker, farbloser HJ wird in der Hitze mit AsJ_3 gesättigt. — Sehr kleine, rote Kristalle. Pseudohexagonal. a : c = 1 : 2.486. Beobachtete Formen: c {0001}, p {10$\bar{1}$1}, m {10$\bar{1}$0}. Kleine hex. Bipyramiden. (10$\bar{1}$1) : (01$\bar{1}$1) = *56°21'; (0001) : (10$\bar{1}$1) = 70°47'. Vollkommen spaltbar nach c; optisch zweiachsig. — Wheeler.

		Wheeler.
7Rb	16.55	16.86
2As	9.68	9.96
9J	73.77	73.65
$3RbJ,2AsJ_3$	100.00	100.47

F. RbJ,As_2O_3. *Rubidiumjodid-Arsentrioxyd.* — Scheidet sich aus h., verd., jodwasserstoffsauren Lsgg. von RbJ und AsJ_3 beim Erkalten in gelben kristallinischen Krusten aus; u. Mk. sechsseitige Plättchen. Wheeler.

		Wheeler.
Rb	20.83	20.35
J	30.93	31.94
2As	36.54	36.78
3O	11.70	
RbJ,As_2O_3	100.00	

Arsen und Cäsium.

A. $3CsCl,2AsCl_3$. *Cäsiumchlorid-Arsentrichlorid.* — Man löst CsCl und As_2O_3 in HCl, D. 1.1, in der Wärme und läßt erkalten. — Hellgelbe Kristalle von 1 bis 2 mm Durchmesser. Trigonal. $\alpha = 89°3'$; (a : c = 1 : 1.209). Beobachtete Formen: c {111}, m {$\bar{2}$11}, r {100}, z {221}. (100) : (111) = *54°24'; (100) : (22$\bar{1}$) = 47°58'. Vollkommen spaltbar nach c, unvollkommen nach m. Optisch negativ. — Läßt sich aus HCl, D. 1.1, umkristallisieren. 100 T. HCl, D. 1.2, lösen 0.429 T. Wheeler (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 451; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **46**, (1893) 88).

		Wheeler. Bei Ueberschuß von CsCl.	Wheeler. Bei Ueberschuß von $AsCl_3$.
3Cs	45.94	46.14	45.09
2As	17.27	17.15	17.11
9Cl	36.79	36.89	36.12
$3CsCl,2AsCl_3$	100.00	100.18	98.32

B. $CsCl,As_2O_3$. *Cäsiumchlorid-Arsentrioxyd.* — Beim Umkristallisieren von A) aus W., oder aus 10- und 15%iger HCl erhält man Körper, die annähernd diese Zus. besitzen; beim Auflösen von A) in einer gesättigten Lsg. von CsCl entstehen cäsiumreichere und beim Mischen einer Lsg. von A) mit einer solchen von As_2O_3 in HCl cäsiumärmere Salze. Wheeler.

		Wheeler. Aus Wasser;	aus 10%ig. HCl kristallisiert.	aus 15%ig. HCl kristallisiert.
Cs	36.29	34.29	35.30	33.92
Cl	9.68	8.68	10.63	11.42
2As	40.93	43.05	39.14	38.10
3O	13.10			
$CsCl,As_2O_3$	100.00			

C. $3CsBr,2AsBr_3$. *Cäsiumbromid-Arsentribromid.* — Wie das entsprechende Rb-Salz dargestellt. (III, 2, 527.) — Bernsteingelbe Kristalle von rhomboedrischem Habitus. Trigonal. a = 88°43' (a : c = 1 : 1.219). Beobachtete Formen: r{100} mit gekrümmten Flächen; untergeordnet: m{211}, z{22$\bar{1}$}, c{111}. Stets Zwillinge nach r. (22$\bar{1}$) : (111) = *54°37'. WHEELER.

		WHEELER.
3Cs	31.44	31.91
2As	11.82	11.89
9Br	56.74	56.94
$3CsBr,2AsBr_3$	100.00	100.74

D. $CsBr,As_2O_3$. *Cäsiumbromid-Arsentrioxyd.* — Beim Umkristallisieren von C.) aus W. oder aus verd. HBr. — Weiße Kristallkrusten; u. Mk. sechsseitige Plättchen, zuweilen auch Kristalle von kurzsäuligem, rhomboedrischem Habitus; optisch einachsig mit schwach negativer Doppelbrechung. WHEELER.

		WHEELER. Aus Wasser.	WHEELER. Aus Bromwasserstoffsäure kristallisiert.
Cs	32.36	32.42	
Br	19.46	19.57	19.59
2As	36.50	36.52	
3O	11.68		
$CsBr,As_2O_3$	100.00		

E. $3CsJ,2AsJ_3$. *Cäsiumjodid-Arsentrijodid.* — Wie das Rb-Salz (III, 2, 528); ist die HJ nicht farblos, so kristallisiert CsJ_3 mit aus. Schöne Kristalle wurden durch Zusatz von A. erhalten. — Tiefrote, in dicker Schicht undurchsichtige Kristalle. Hexagonal bipyramidal, a : c = 1 : 2.488. Beobachtete Formen: p{10$\bar{1}$1} vorherrschend, c{0001}. (10$\bar{1}$1) : (0001) = *70°49'; (10$\bar{1}$1) : (01$\bar{1}$1) = 56°24½. Vollkommen spaltbar nach c). Optisch positiv. WHEELER.

		WHEELER.
3Cs	23.50	24.38
2As	8.87	8.92
9J	67.55	67.23
$3CsJ,2AsJ_3$	100.00	100.53

F. CsJ,As_2O_3. *Cäsiumjodid-Arsentrioxyd.* — Aus CsJ und AsJ_3 wie die entsprechende Rb-Verb. (III, 2, 528). — Gelbe, kristallinische Krusten, u. Mk. sechsseitige Plättchen mit stark negativer Doppelbrechung. WHEELER.

		WHEELER.
Cs	29.04	29.31
J	27.73	28.94
2As	32.75	32.01
3O	10.48	
CsJ,As_2O_3	100.00	

Arsen und Lithium.

A. *Lithiumarsenid.* Li_3As. — 1. Nach der Darstellungsmethode für Na_3As von LEBEAU (III, 2, 531). — 2. 160 T. gut getrocknetes Li_3AsO_3 und 40 T. Zuckerkohle werden zu kleinen Cylindern gepreßt und 2 bis 2½ Minuten im elektrischen Ofen mit 950 Amp. und 45 Volt erhitzt. — Geschmolzene, dunkelbraune M. von kristallinischem Bruch, meist mit Lithiumkarbid und Kohle verunreinigt. In geringer Dicke u. Mk. durchsichtig, rotbraun. — Fl, Cl, Br zersetzen es in der Kälte unter Erglühen, J desgl. beim Zusammenreiben im Mörser. Verbrennt in O unterhalb Rotglut mit violettem Lichte; zersetzt W. rasch unter Entw. von (C_2H_2 und H enthaltendem) AsH_3, und Ausscheidung einer flockigen, braunen Substanz.

Auf konz. HNO_3 geworfen, brennt es mit lebhaftem Glanz; Metalloxyde werden meist schon bei niederer Temp. reduziert. LEBEAU (*Compt. rend.* **129**, (1899) 47; *Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 934).

		LEBEAU. Mittel.
Li	21.87	20.88
As	78.13	77.77
Unlösliches		2.33
Li_3As	100.00	99.98

B. *Lithiumarsenate.* a) Li_3AsO_4 *mit* $^1/_2$ *Mol.* H_2O *oder wasserfrei.* (*Trilithiumarsenat*). — 1. Durch Sättigen von H_3AsO_4 mit Li_2CO_3 erhält man eine klare Lsg., die beim Verdampfen kristallinisch erstarrt und aus der NH_3 einen weißen Nd. von $Li_3AsO_4,{}^1/_2H_2O$ fällt. RAMMELSBERG. — 2. Trägt man diesen Nd. in geschmolzenes LiCl ein, so löst er sich auf, kristallisiert aber beim Erkalten der Schmelze und bleibt bei deren Behandlung mit W. zurück; so dargestellt ist er wasserfrei. — Kleine, tafelförmige, rhomboidale Kristalle, die dem Li_3PO_4 (vgl. II, 1, 263 oben) ähnlich sind; D. des wasserfreien bei 15° 3.07, schmilzt noch nicht bei Weißglut. — Lösl. in verd. SS., selbst in Essigsäure. DE SCHULTEN (*Bull. soc. chim.* [3], **1**, 479; *C.-B.* **1889**, I, 806).

			RAMMELSBERG. Unter 100°	getrocknet.
6Li	42	12.42	12.64	12.35
2As	150	41.38		
8O	128	37.88		
H_2O	18	5.32	3.72	5.26
$2Li_3AsO_4,H_2O$	338	100.00		

		DE SCHULTEN. Nach 2).
$3Li_2O$	28.14	28.25
As_2O_5	71.86	70.84
Li_3AsO_4	100.00	99.09

b) $LiH_2AsO_4,1.5H_2O$. (*Monolithiumarsenat*). — Man löst a) in H_3AsO_4 und verdunstet. — Rhombische Prismen von etwa 142°, mit starker Abstumpfung der scharfen Kanten. — Zerfließlich; wird durch W. in a) und H_3AsO_4 zerlegt. RAMMELSBERG (*Pogg.* **128**, (1866) 325).

			RAMMELSBERG.
2Li	14	4.00	4.53
4H	4	1.14	
2As	150	42.86	43.23
8O	128	36.57	
$3H_2O$	54	15.33	
$2(LiH_2AsO_4),3H_2O$	350	100.00	

C. *Lithiumsulfarsenite.* — Verhalten sich wie die entsprechenden Verb. des K und Na. (Vgl. S. 518 u. S. 536.) BERZELIUS.

D. *Lithiumsulfarsenate.* a) Li_3AsS_4,nH_2O. (*Lithiumorthosulfarsenat*). — Wird aus der wss. Lsg. von b) durch A. in großen, farblosen, glänzenden Kristallschuppen gefällt. — Ll. in W.; kristallisiert aus der h., wss. Lsg. bei schnellem Abkühlen in sechsseitigen, bei langsamem Abkühlen in vierseitigen Säulen aus. — Verhält sich beim Erhitzen wie Na_3AsS_4. BERZELIUS.

b) *Lithiumpyrosulfarsenat.* — Die wss. Lsg. gibt beim Verdunsten eine amorphe, citronengelbe, nicht hygroskopische M., die in W. vollkommen lösl. ist. BERZELIUS.

c) *Lithiummetasulfarsenat.* — Verhält sich wie das Na-Salz. (Vgl. S. 539.) BERZELIUS.

E. *Lithiumjodid-Arsentrioxyd.* $LiJ,2As_2O_3,3.5H_2O$. — Kristallisiert aus einer h. Lsg. von As_2O_3 in überschüssigem LiJ beim Erkalten. — Farb-

lose, fettglänzende, sich fettig anfühlende Blättchen. GRUHL (*Dissert., München* 1893).

		GRUHL.
Li	1.19	1.20
J	21.40	21.60
As_2O_3	66.78	66.52
H_2O	10.63	10.58
$LiJ,2As_2O_3,3.5H_2O$	100.00	100.00

Arsen und Natrium.

Uebersicht: I. *Natriumarsenid*, S. 531. — II. *Natrium, Arsen und Sauerstoff*. A. Natriumarsenite, S. 531. — B. Natriumarsenate, S. 532. — III. *Natrium, Arsen und Stickstoff*. A. Na_2As,NH_3, S. 536. — B. Natrium-Ammoniumarsenate, S. 536. — IV. *Natrium, Arsen und Schwefel*. A. Natriumsulfarsenite, S. 536. — B. Natriumsulfarsenate, S. 537. — C. Natriumsulfoxyarsenit, S. 539. — D. Natriumsulfoxyarsenate, S. 539. — E. Natriumarsensulfat, S. 543. — V. *Natrium, Arsen und Selen*. A. $Na_3AsSe_3,9H_2O$, S. 543. — B. $Na_3AsSe_4,9H_2O$, S. 544. — C. Natriumoxyselenoarsenate, S. 544. — VI. *Natrium, Arsen, Schwefel und Selen*. A. Natriumsulfoselenoarsenate, S. 545. — B. Natriumoxysulfoselenoarsenate, S. 547. — VII. *Natrium, Arsen und Halogene*, S. 548. — VIII. *Natrium, Arsen und Kohlenstoff*, S. 449. — IX. *Kaliumnatriumarsenate*, S. 549. — X. *Kaliumnatriumsulfarsenat*, S. 549.

I. Natriumarsenid. a) *Allgemeines*. — As legiert sich mit Na in verschiedenen Verhältnissen. — α) 3 T. As bilden mit einem T. Na eine weißgraue, spröde, feinkörnige M.; die Mischung erfolgt noch unter der Glühhitze mit geringer Lichterscheinung. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — β) 1 T. As bildet mit 1 T. Na eine M. von silberweißer Farbe und kristallinischem Bruch, in der sich aber zuweilen auch lederbraune, amorphe Partien befinden. Zur Darstellung erhitzt man fein gepulvertes As in einem gut verschließbaren Porzellantiegel bis zum Erscheinen von As-Dämpfen, nimmt den Tiegel vom Feuer, trägt etwas Na ein und verschließt den Tiegel sogleich wieder; man fügt nun unter Umrühren nach und nach neue Mengen Na hinzu, bis die M. anfängt, flüssig zu werden. LANDOLT (*Ann.* **89**, (1854) 301). — γ) 1 T. As bildet mit 2 T. Na eine erdige, kastanienbraune, nicht metallglänzende Masse; diese entsteht auch beim Erhitzen von Na im AsH_3-Strom. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — δ) Vgl. bei Darst. von AsH_3 (S. 431) eine praktische Darst. von Arsennatrium aus As_2O_3 und Na von SAUNDERS. — Die Legierungen oxydieren sich rasch an der Luft. — W. zersetzt sie unter Bildung von AsH_3 und Ausscheidung von festem As_2H_2. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Vgl. III, 2, 430. — Schon an feuchter Luft wird reichlich AsH_3 entwickelt. LANDOLT, JANOWSKY (*Ber.* **6**, (1873) 220). Durch Stoß findet Entzündung statt. LANDOLT.

b) Na_3As. — Durch Einw. von flüssigem AsH_3 auf Na erhält man nur ein unreines Produkt. LEBEAU. — Einw. von AsH_3 auf eine Lsg. von Na in NH_3 gibt kein besseres Resultat als die Methode von HUGOT (vgl. S. 515). LEBEAU. — Man erhitzt in einem Eisentiegel 75 g As und 100 g Na in einem kleinen Holzkohlenofen zur Rotglut und läßt langsam erkalten. Den Tiegelinhalt bringt man dann möglichst rasch in eine N-Atmosphäre und erschöpft ihn mit flüss. NH_3, welches das überschüssige Na herauslöst (Apparat vgl. Original). Durch N von überschüssigem NH_3 zu befreien; benutzt man dazu H, so wird das Prod. pyrophorisch. — Kristallinisch; in N aufzubewahren. LEBEAU (*Compt. rend.* **130**, (1900) 502; *Bull. soc. chim.* [3] **23**, (1900) 250).

II. Natrium, Arsen und Sauerstoff. A. *Natriumarsenite*. — Bildungswärme der Natriumarsenite: $As_2O_3,Aq + 1NaOH,Aq = 7.30$ Kal.; $As_2O_3,Aq + 2NaOH,Aq = 13.78$ Kal.; $As_2O_3,Aq + 4NaOH,Aq = 15.07$ Kal.; $As_2O_3,Aq + 6NaOH,Aq = 15.58$ Kal. THOMSEN (*Ber.* **7**, (1874) 935). — Sind bis jetzt nicht kristallisiert dargestellt worden; die erhaltenen Sirupe und Verdampfungsrückstände besitzen aber schwankende Zus., so daß ein Natriumarsenit von bestimmter Formel nicht bekannt ist. Oxydieren sich in wss. Lsg. allmählich zu Arsenaten. FRESENIUS (*Ann.* **93**, (1855) 3[illegible] Leitfähigkeit: WALDEN (*Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 52). V[illegible] Seite 446.

a) *Natriumorthoarsenit.* Na_3AsO_3? — Ueberträgt man die für das Kaliumsalz benutzte Methode 1) (vgl. S. 515) auf die Herstellung der entsprechenden Na-Verb., so entsteht eine sirupartige, bernsteingelbe M., die bei 100° im Wasserstrom getrocknet, ein amorphes, weißes Pulver bildet, das annähernd Na_3AsO_3 ist. Sll. in Wasser. — Reagiert alkal.; gibt mit $AgNO_3$ einen Nd. von Ag_3AsO_3. STAVENHAGEN (*J. prakt. Chem.* **51**, (1895) 10).

b) *Natriumpyroarsenit,* $Na_4As_2O_5$, *und Natriummetaarsenit,* $NaAsO_2$. — Sollen wie die entsprechenden K-Salze aus $Na_2As_4O_7$, das nicht kristallisiert, erhalten werden. PASTEUR. STAVENHAGEN konnte dies nicht bestätigen. — Kocht man überschüssiges As_2O_3 mit Lsg. von Na_2CO_3 und verdampft zur Trockne, so erhält man $NaAsO_2$. CH. BLOXAM (*J. Chem. Soc.* **15**, (1862) 281). — Glüht man As_2O_3 mit Na_2CO_3, so ist dem erhaltenen Arsenit Arsenat beigemengt. BLOXAM. — Beim Ueberschichten einer Lsg. von As_2O_3 in NaOH mit A. entsteht eine gelbliche, sirupartige Flüssigkeit, die beim Verdampfen ein weißes Pulver von wechselnder Zus. hinterläßt, in dem man auch u. Mk. oktaedrische Kristalle von As_2O_3 erkennt. STAVENHAGEN. — Leitfähigkeit: WALDEN (*Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 51) vgl. bei As_2O_3, S. 446. — $NaAsO_2$ fällt aus Lsgg. von $Ni(NO_3)_2$: $Ni_3As_2O_6$; von $Pb(NO_3)_2$: $Pb_3As_2O_6$; von $ZnSO_4$: $Zn_3As_2O_6$; von $SnCl_2$: $Sn_3As_2O_6$; von $Co(NO_3)_2$: $Co_2As_2O_5$; von $CdSO_4$: $Cd_2As_2O_5$; von $CuSO_4$: $Cu_4As_2O_7$; von $FeSO_4$: $Fe_4As_2O_9$; von $MnSO_4$: $Mn_5As_2O_8$; von $HgCl_2$: $Hg_5As_2O_8$; von $SnCl_4$: $Sn_7As_2O_{17}$; von $AgNO_3$: $Ag_6As_4O_9$. REICHARD (*Ber.* **31**, (1898) 2163).

B. *Natriumarsenate.* — Neutralisationswärme von H_3AsO_4 durch NaOH. Vgl. S. 458. — Das Verhalten gegen Indikatoren entspricht demjenigen der entsprechenden Kaliumsalze, vgl. S. 458, 516, 517.

Uebersicht: a) Na_3AsO_4. α) Wasserfrei, S. 532. — β) Hydrate. 1. Mit 4.5 Mol. H_2O, S. 532. — 2. Mit 10 Mol. H_2O, S. 532. — 3. Mit 12 Mol. H_2O, S. 533. — γ) Wäßrige Lösung, S. 533.
b) Na_2HAsO_4. α) Mit 7 Mol. H_2O, S. 533. — β) Mit 12 Mol. H_2O, S. 534.
c) $Na_3H_3(AsO_4)_2,3H_2O$, S. 535.
d) NaH_2AsO_4. α) Mit 1 Mol. H_2O, S. 535. — β) Mit 2 Mol. H_2O, S. 535. — γ) Wäßrige Lösung, S. 535.
e) *Einwirkungsprodukt von* H_2O_2 *auf* Na_3AsO_4, S. 535.

a) Na_3AsO_4. (*Trinatriumarsenat*). α) *Wasserfrei.* — Beim Glühen von b) mit überschüssigem Na_2CO_3 wird eine, der B. von Na_3AsO_4 entsprechende Menge CO_2 abgegeben. MITSCHERLICH. — D. 2.813 bis 2.858. CLARKE.

β) *Hydrate.* 1. *Mit 4.5 Mol.* H_2O. — Aus einer Lsg. von 25 g Na_2HAsO_4 in 10 ccm 50% NaOH bei 86° kristallisierend. HALL (*J. Chem. Soc.* **51**, (1887) 95).

		HALL.
$3Na_2O$	32.1	32.3
As_2O_5	39.8	39.7
$9H_2O$	28.0	27.26
$Na_3AsO_4,4.5H_2O$	99.9	99.26

2. *Mit 10 Mol.* H_2O. — 1. Scheidet sich aus einer längere Zeit auf 77° gehaltenen Lsg. von 100 T. Na_2HAsO_4 in 150 ccm NaOH von 50% aus. Mit A. zu waschen. HALL. — 2. Eine k. gesättigte Lsg. von As_2O_3 wird unter Eiskühlung allmählich mit Na_2O_2 im Ueberschusse versetzt, das sich abscheidende Hydrat des Na_2O_2 durch vorsichtiges Erwärmen in Lsg. gebracht, worauf man filtriert, auf dem Wasserbade auf die Hälfte eindampft, erkalten und kristallisieren läßt. SCHAIRER (*Chem. Ztg.* **1904**, 15). — Regulär, wie das Vanadat $Na_3VO_4,10H_2O$ (vgl. S. 156), vorwiegend Rhombendodekaeder. — Verwittert in trockner Luft; schmilzt bei 85°. HALL.

		Hall.				Schairer.
$3Na_2O$	23.96	—	25.0	3Na	16.28	
As_2O_5	29.63	28.2	29.1	AsO_4	32.76	32.81
$20H_2O$	46.39	46.7	46.4	$10H_2O$	50.96	50.87
$Na_3AsO_4,10H_2O$	99.98		100.5	$Na_3AsO_4,10H_2O$	100.00	

3. *Mit 12 Mol. H_2O.* — Man setzt zu einer konz. Lsg. von b) wenigstens einhalbmal so viel NaOH, als sie schon enthält und dampft ab. Ev. kristallisiert man das Salz aus h. W. um. Graham (*Pogg.* **32**, (1834) 33). — Gerade, rhombische Säulen, an den scharfen Seitenkanten abgestumpft. Graham. — Hexagonal, isomorph mit dem Phosphat, (vgl. Bd. II, 1, S. 392) Dufet (*Z. Kryst.* **14**, (1888) 610). — Die Refraktionsindizes siehe Baker (*Ann.* **229**, (1885) 289). — D. 1.76, Schiff, Dufet; 1.804 bei 3.9°, Playfair u. Joule. — Schmilzt bei 85.5°; in trockenem Zustand luftbeständig; löst sich in 3.57 T. W. von 13.5°. Graham.

		Graham.	Salkowski.
$3Na_2O$	21.95	22.85	
As_2O_5	27.13	27.76	
$24H_2O$	50.92	50.22	50.58
$Na_3AsO_4,12H_2O$	100.00	100.83	

γ) *Wässrige Lösung.* — Die wss. Lösung reagiert alkalisch. Sie zieht CO_2 aus der Luft an, bis das Salz in b) verwandelt ist; ebenso wirken andere schwache Säuren, auch Cl und J, sowie NH_4NO_3, aus welchem NH_3 frei gemacht wird. Graham.

DD. von Lsgg. bei 17°. (Nach Beobachtungen von Schiff (*Ann.* **113**, (1860) 196; von Gerlach (*Z. anal. Chem.* 8, (1869) 286 interpoliert):

D.	In 100 Gewichtsteilen Lösung sind enthalten Gew.-T. $Na_3AsO_4,12H_2O$	Na_3AsO_4.
1.0167	2	0.981
1.0215	4	1.962
1.0325	6	2.944
1.0435	8	3.925
1.0547	10	4.906
1.0659	12	5.887
1.0773	14	6.868
1.0887	16	7.850
1.1003	18	8.831
1.1120	20	9.812

Leitfähigkeit: Walden (*Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 56), vgl. S. 457.

b) Na_2HAsO_4 *mit* 7 *oder* 12 *Mol.* H_2O. (*Dinatriumarsenat*). *Darstellung und Allgemeines.* — 1. Im großen wird eine Lsg. von As_2O_3 in NaOH mit $NaNO_3$ eingedampft und im Flammofen kalziniert; dem Glührückstand entzieht man mit sodahaltigem W. das Arsenat. Higgin (*Dingl.* **174**, (1864) 323). — 2. Man setzt zu einer Arsensäurelsg. Na_2CO_3 in geringem Ueberschuß, engt ein und läßt kristallisieren. Mitscherlich (*Ann. Chim. Phys.* [2] **19**, (1821) 350; *Berzel. J. B.* **1822**, 67; **1823**, 41; **1826**, 180). — Aus k. Lsg. erhält man das Salz mit 12 Mol. Kristallwasser, Mitscherlich, Marchand, Fresenius (*J. prakt. Chem.* **56**, (1852) 30). Setterberg u. Kotschubey fanden 13 Mol. W., Fresenius erhielt auch bei Temp. von —3° das Salz mit 12 Mol. Aus warmen, konz. Lsgg., nach Lescoeur (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1174) aus solchen von mehr als 23°, scheidet sich das Arsenat mit 7 Mol. W. aus. Clark (*Schw.* **57**, (1830) 437 und *Pogg.* **16**, (1829) 609), Gmelin (*Pogg.* **4**, (1821) 157), Salkowski (*J. prakt. Chem.* **104**, (1868) 129), Schiefer (*Z. ges. Naturw.* **23**, 350).

α) *Mit 7 Mol. H_2O.* Kristalle des monoklinen Systems. Heidinger (*Edinb. J. of Sc.* **7**, 314). a : b : c = 1.2294 : 1 : 1.3526; β = 97°14′ Beobachtete Formen: a {100}, c {001}, b {010}, m {110}, n {210}, r {$\bar{1}$01}, o {111}, [illegible] (110) : (010) = *39°21′; (001) : ($\bar{1}$01) = *51°43′; ($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$00) = *45°[illegible] [illegible] 1$\bar{1}$)

= 59°50'; (001) : (111) = 56°39'; (001) : (212) = 56°5'. Dufet (*Bull. soc. franç. Min.* **10**, (1887) 77; *Z. Kryst.* **14**, 613 Ausz.). — D. 1.871, Schiff (*Ann.* **112**, (1859) 92). 1.88, Dufet. — Verwittert nicht in warmer Luft, Clark, bei gewöhnlicher Temp., Lescoeur (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1171), absorbiert bei niederer Temp. Wasserdampf, ohne feucht zu werden. Lescoeur. — Schmp. 120 bis 130°; verliert bei 180° sein Kristallwasser (ber. für 7 Mol. H_2O : 40.38%; gef. 40.52%), wobei es zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt, die zu einer strahlig glänzenden M. erstarrt. Bei 250° geht es in $Na_4As_2O_7$ über (ber. für den Verlust von 1 Mol. H_2O : 5.08%; gef. 5.12%. — Berechnet für $Na_4As_2O_7$: 42.09%; gef. 42.26%) (s. unten bei β). Hörmann (*Dissertation, Erlangen* 1879).

Dissoziationsspannung bei:

Temp.	0°	5°	10°	20°	30°	40°	60°	80°	100°
mm	1	1.2	2.1	4.6	15	29	77	188	424.

Na_2HAsO_4 zeigt mit steigendem Wassergehalt bei 20° folgende Dissoziationsspannungen: mit 7.07 Mol. H_2O : 16 mm; mit 7.26 Mol. H_2O : 15.8 mm; mit 12 Mol. H_2O : 16 mm. — Mit 0.88 Mol. W. tritt bei 20° noch eine Spannung von 4.6 mm ein, bei dem wasserfreien Salz beträgt sie unter 1 mm. Lescoeur.

β) *Mit 12 Mol. H_2O.* — Darst. vgl. oben. — Isomorph mit dem Natriumphosphat. (Vgl. Bd. II, 1, S. 392, 509.) Mitscherlich. a : b : c = 1.7499 : 1 : 1.4121. β = 121°49'. Beobachtete Formen: c {001}, b {010}, m {110}, r {101}; (110) : (010) = *33°56'; (001) : (101) = *50°4'; (001) : (110) = *72°53'; (101) : (110) = 79°56'. Dufet. — Lichtbrechungsvermögen s. Sénarmont (*Pogg.* **86**, (1852) 35) und Dufet (*Tabellen von Landolt-Börnstein* **1905**, S. 643). — D. 1.670, Schiff, Dufet; 1.72, Clark; 1.736 bei 3.9°, Playfair u. Joule. — Schmp. 28°, Tilden (*J. Chem. Soc.* **45**, (1884) 409; *J. B.* **1884**, 177). Verwittert an der Luft schon bei 9° und verwandelt sich in α). Clark. — Dissoziationsspannung bei 20° 16 mm. Lescoeur. — In 100 T. W. lösen sich bei 0° 17.2 T., bei 30° 140.7 T. $Na_2HAsO_4,12H_2O$. Tilden.

D. einer Reihe von Lsgg. bei 14° nach Schiff (*Ann.* **118**, (1860) 195):

D.	In 100 Gewichtsteilen Lsg. sind enthalten Gew.-T. $Na_2HAsO_4,12H_2O$.	Na_2HAsO_4.
1.0212	5	2.313
1.0434	10	4.626
1.0665	15	6.939
1.0904	20	9.252
1.1153	25	11.565
1.1410	30	13.878
1.1677	35	16.191
1.1952	40	18.504

Die konz. wss. Lsg. trübt sich beim Erwärmen und scheidet α) aus. Kotschubey. (*J. prakt. Chem.* **49**, (1850) 182.) — Dinatriumarsenat geht beim Glühen nur scheinbar in „Pyroarsenat" über; der erhaltene Körper ist weiß und schmilzt leicht zu einer wasserhellen Flüssigkeit, die erst nach längerer Zeit zu einer seidenglänzenden, strahligen M. erstarrt. Marx (*Kastn. Arch.* 2, (1824) 18). — Löst man den Körper in W., so erhält man das Orthosalz, Clark, Schiefer; die Lsg. gibt ausschließlich die Reaktionen der Orthosäure (vgl. S. 461). Schiefer. Auch die Leitfähigkeit bestätigt dies. Walden (*Z. physik. Chem.* 2, (1888) 55). Vgl. S. 458.

	Ber. Clark.		Clark.	Gmelin.	Salkowski.	Hörmann.
$2Na_2O$	124.8	19.98	55.86 (zus. mit As_2O_5)	56 (zus. mit As_2O_5)		
As_2O_5	230	36.81				36.95
$15H_2O$	270	43.21	44.14	44	43.43	
$Na_2HAsO_4,7H_2O$	624.8	100.00				

			Mitscherlich.	Fresenius.
$2Na_2O$	123.9	15.44	44.19 (zus. mit As_2O_5)	15.60
As_2O_5	229.6	28.61		28.55
$25H_2O$	449.0	55.9[illegible]	[illegible]	55.86
$Na_2HAsO_4,12H_2O$	802.5	100		100.01

[Mit]scherlich fand in dem Glührückstande 65.84%, [be]rechnet [illegible] 64.95%.

c) $Na_3H_3(AsO_4)_2,3H_2O$. ($Na_3AsO_4,H_3AsO_4,3H_2O$) *Natriumsesquiarsenat.* — Kristallisiert aus einer mit Lackmus genau neutralisierten Lsg. von Arsensäure mit NaOH beim Eindampfen bis zur Sirupdicke. (Nach MITSCHERLICH scheidet sich aus der neutralisierten Lsg. Na_2HAsO_4 aus, während die Mutterlauge saure Rk. annimmt.) — Monoklin; die häufigste Form ist ein Prisma mit einseitig ausgebildeter Pyramide. — Verliert beim Erwärmen das Kristallwasser, ohne zu schmelzen. Schmilzt bei höherer Temp. und erstarrt zu einer glasigen M., die allmählich trübe wird. Bei längerem Schmelzen findet Zersetzung statt. FILHOL u. SENDERENS (*Compt. rend.* **95**, (1882) 343). — Vgl. das analoge Phosphat, Bd. II, 1, S. 394, ferner das Natriumammoniumsalz, S. 536, und das Natriumkaliumsalz, S. 549. —

d) NaH_2AsO_4. (*Mononatriumarsenat*). *Bildung und Allgemeines.* — 1. Man schmilzt As_2O_3 mit $NaNO_3$ im berechneten Verhältnis zusammen und kristallisiert die Schmelze aus W. um. HÖRMANN (*Inaug.-Dissert., Erlangen* **1879**). — 2. Man setzt zu einer Lsg. von Na_2CO_3 so viel Arsensäure, daß $BaCl_2$ nicht mehr gefällt wird, dampft ein und stellt längere Zeit in die Kälte; so dargestellt kristallisiert es mit 1 Mol. Wasser. MITSCHERLICH. — Konzentriert man die Lsg. bis auf ein spez. Gew. von mehr als 1.7, so kristallisiert es mit 2 Mol. Wasser. JOLY u. DUFET (*Compt. rend.* **102**, (1886) 1391). — Beim Glühen gehen beide Hydrate zwar in $NaAsO_3$ über, aber dieses löst sich in W. wieder zu NaH_2AsO_4. GRAHAM.

α) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Große Kristalle des rhombischen Systems, isomorph mit dem entsprechenden Phosphat, vollkommen übereinstimmend mit der Form d α) (II, 1, 395). MITSCHERLICH. Rhombisch a : b : c = 0.8165 : 1 : 0.4983. Beobachtete Formen: m {110}, o {111}, q {011}, k {012}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *78°28'; (110) : (111) = *51°47'; (011) : (0$\bar{1}$1) = 52°58'; (111) : (1$\bar{1}$1) = 46°4'. Ebene der opt. Achsen {010}. Aus warmen Lsgg. wird noch eine monokline Modifikation erhalten a : b : c = 1.1087 : 1 : 1.1588; β = 92°22'. Beobachtete Formen: c {001}, r {101}, r' {$\bar{1}$01}, q {011}, k {012}. (001) : ($\bar{1}$01) = *47°30'; (001) : (101) = *45°2'; (001) : (012) = *30°4'; (110) : (1$\bar{1}$0) = 104°7'. Die Kristalle werden rasch ohne Gewichtsverlust trübe, wandeln sich wahrscheinlich in die rhombische Modifikation um. Spez. Gew. 2.6700. DUFET (*Bull. soc. franç. min.* **10**, (1887) 77; *Z. Kryst.* **14**, (1888) 610). — Spez. Gew. des rhombischen 2.535. SCHIFF (*Ann.* **112**, (1859) 91). Die Brechungsexponenten siehe DUFET (*Compt. rend.* **102**, (1886) 1391) oder Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN **1905**, S. 660). — Verliert bei 100 bis 130° sein Kristallwasser (ber. 2.89%, gef. 9.71% H_2O) und geht bei 200 bis 280° in das $NaAsO_3$ über (ber. 51.36% As, gef. 51.22% As). HÖRMANN. — $NaAsO_3$ verliert beim Erhitzen im H- und im CO-Strom bis zu heller Rotglut das As bis auf Spuren. LEFÈVRE (*Ann. Chim. Phys.* [6] **27**, (1889) 19).

β) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Rhombische Oktaeder, isomorph mit dem entsprechenden Phosphat; die Grundform ist ein rhombisches Prisma mit dem Winkel 94°55' und a : b = 1 : 1.1181. Spez. Gew. 2.32. Verwittert an der Luft. JOLY u. DUFET.

γ) *Wässrige Lösung.* — NaH_2AsO_4 löst sich in W. noch leichter als b). MITSCHERLICH. — Die Lsg. wird durch $BaCl_2$ nicht gefällt. MITSCHERLICH.

Leitfähigkeit nach WALDEN (*Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 53) vgl. S. 458.

		MITSCHERLICH.
Na_2O	17.13	17.36
As_2O_5	63.16	62.70
$4H_2O$	19.71	19.94
$NaH_2AsO_4,1H_2O$	100.00	100.00

MITSCHERLICH fand im $NaAsO_3$ 20.95 bzw. 20.42% Na_2O statt der berechn. 21.34%. — In NaH_2AsO_4, H_2O fand HÖRMANN 41.05% As; ber. 41.2% As.

Das Hydrat $NaH_2AsO_4,2H_2O$ verlor bei dunkler Rotglut 27.09 H_2O; ber. für 3 Mol. H_2O 27.00. JOLY u. DUFET.

e) *Einwirkungsprodukt von H_2O_2 auf Na_3AsO_4.* — $Na_9As_3O_{17},21H_2O$, vielleicht $(NaO_2)_2(NaO)AsO,(NaO_2)(NaO)_2AsO,21H_2O$. — Durch Einw. von

H_2O_2 auf Na_3AsO_4, ähnlich wie das analoge Phosphat (vgl. Bd. II, 1, S. 397). Daselbst muß statt der gegebenen Formel gelesen werden: $PO(ONa)(O_2Na)_2$. Prismatische Kristalle. — Die Ndd. mit $BaCl_2$ und $CaCl_2$ sind nicht die entsprechenden Salze, denn sie enthalten kein H_2O_2. Petrenko (*J. russ. phys. Ges.* **34**, 391; *C.-B.* **1902**, II, 95).

III. Natrium, Arsen und Stickstoff. A. Na_3As,NH_3. — Man kondensiert flüssiges NH_3 auf Na und As. Ersteres geht in Lsg., letzteres wandelt sich allmählich in dieser Lsg. in einen ziegelroten Körper um. Sobald diese Umwandlung beendet ist, wird die überschüssige Lsg. von Na in NH_3 abgegossen und der rote Körper mit flüssigem NH_3 gewaschen. — Ziegelrot; ll. in flüssigem NH_3 mit gelbgrüner Farbe; erscheint beim Verdunsten dieser Lsg. in sehr kleinen Kristallen. — Meist etwas $NaNH_2$ enthaltend. Hugot (*Compt. rend.* **127**, (1898) 553). — Gibt beim Erhitzen im Vakuum auf 300° kein reines Na_3As. Lebeau (*Compt. rend.* **130**, (1900) 502; *Bull. soc. chim.* **23**, (1900) 250).

B. *Ammoniumnatriumarsenate.* a) $(NH_4)NaHAsO_4,4H_2O$. — 1. Kristallisiert aus einer Lsg. gleicher Teile von Na_2HAsO_4 und $(NH_4)_2HAsO_4$. Mitscherlich. — Man löst 6 T. $Na_2HAsO_4,12H_2O$ und 1 T. NH_4Cl in NH_3-haltigem W. und verdampft zur Kristallisation. Uelsmann (*Arch. Pharm.* **149**, (1859) 143). — Monokline Kristalle, vollkommen übereinstimmend mit denen des Phosphates, II, 1, 410 u. 510. — D. 1.838, Schiff (*Ann.* **112**, (1859) 88). — Beim Glühen bleibt $NaAsO_3$ zurück. Mitscherlich. — Kann durch keine seiner Komponenten zur Kristallisation gebracht werden. Thomson (*J. Chem. Soc.* **41**, (1882) 379).

		Mitscherlich.
Na_2O	12.26	} 56.96
As_2O_5	45.45	
$(NH_4)_2O$	10.29	} 43.04
$9H_2O$	32.00	
$(NH_4)NaHAsO_4,4H_2O$	100.00	100.00

b) $(NH_4)_2NaAsO_4,4H_2O$. — 1. Aus einer gesättigten Lsg. von a) durch konz. NH_3 in schwach glänzenden, kristallinischen Blättchen fällbar. — 2. Aus einer konz. mit NH_3 versetzten Lsg. von a) über CaO und NH_4Cl in schönen Kristallen. — Verliert über 5 %iger H_2SO_4 die Hälfte seines NH_4-Gehaltes. Uelsmann (*Arch. Pharm.* **149**, (1859) 144).

			Uelsmann.
$2(NH_4)_2O$	104	19.26	19.30
Na_2O	62	11.49	11.58
As_2O_5	230	42.59	42.55
$8H_2O$	144	26.66	
$(NH_4)_2NaAsO_4,4H_2O$	540	100.00	

c) $Na_3(NH_4)_3H_6(AsO_4)_4,6H_2O$. — (Vgl. das Na-Salz III, 2, 535.) — Kristallisiert aus einer Mischung der gegen Lackmus genau neutralen Lsgg. von Na- und NH_4-Arsenat. — Kleine, monokline Pyramiden, wird durch W. nicht zersetzt. Entspricht dem Phosphat, Bd. II, 1, S. 411. Filhol u. Senderens (*Compt. rend.* **95**, (1882) 343).

IV. Natrium, Arsen und Schwefel. — Von den von Berzelius für Sulfosalze des Arsenbisulfids gehaltenen Na-Verbb. gilt das beim Kalium, III, 2, 518, Gesagte.

A. *Natriumsulfarsenite.* a) Na_3AsS_4 (*Natriumorthosulfarsenit*) und b) $Na_4As_2S_7$ (*Natriumpyrosulfarsenit*). — Sie entsprechen ganz den Kaliumverbindungen (III, 2, 518).

c) $NaAsS_2$ *mit* 0.5 *oder* 1.5 *Mol.* H_2O (*Natriummetasulfarsenit*). — 1. Durch Sättigung von NaSH mit As_2S_3 und Verdunsten im Vakuum mit $^1/_2$ Mol. H_2O zu erhalten. — Beim Kochen einer mit As_2S_3 gesättigten Lsg. von NaSH erhält man eine rotbraune Lsg., aus welcher sich beim

Stehen über H_2SO_4 ein amorpher brauner Nd. von $NaAsS_2,1.5H_2O$ absetzt, während die Lsg. heller wird. Aus der Lsg. scheiden sich nach einiger Zeit gelbe Kristalle (wahrscheinlich von Natriumsulfarsenat) und rotgefärbte der Verb. C) (S. 539) aus. NILSON. (Vgl. auch S. 472.) — Braunes, amorphes Pulver. Gibt mit W. eine blutrote, gallertartige M. und beim Erhitzen eine ebenso gefärbte Lsg. Ueber H_2SO_4 eingetrocknet ist es in W. nicht mehr ganz lösl. Verhält sich gegen HCl wie das K-Salz. NILSON (*J. prakt. Chem.* **14**, (1876) 36, 145).

			NILSON.
Na_2S	78	22.81	23.51
As_2S_3	246	71.93	71.58
H_2O	18	5,26	4.91
$NaAsS_2,0.5H_2O$	342	100.00	100.00

			NILSON.
Na	23	12.17	12.88
As	75	39.69	40.90
2S	64	33.86	32.77
$1.5H_2O$	27	14.28	13.45
$NaAsS_2,1.5H_2O$	189	100.00	100.00

d) $Na_2As_4S_7,6H_2O$. — Scheidet sich beim Abdampfen der durch Sättigung einer Lsg. von NaSH mit As_2S_3 erhaltenen Flüssigkeit als brauner Nd. aus. — Schwarzbraune M., die sich zu einem helleren Pulver zerreiben läßt; gibt mit W. ein blutrotes Koagulum und gleichzeitig eine orangerote Lsg. Lösl. in viel W. mit orangeroter Farbe; beim Kochen wird die Lsg. gelb und dann fällt HCl gelbes As_2S_3. In der roten Lsg. bewirkt HCl einen braunen Nd. A. verursacht die Ausscheidung von Flocken, welche $Fe(OH)_3$ ähnlich sind. Wird trocken von HCl nur sehr langsam zersetzt. NILSON.

			NILSON.
Na_2S	78	11.50	9.59
As_2S_3	492	75.56	73.56
H_2O	108	15.94	16.85
$Na_2As_4S_7,6H_2O$	678	100.00	100.00

e) $NaAs_3S_5,4H_2O$. — Beim Kochen von As_2S_3 in einer Lsg. von Na_2CO_3 scheidet sich As_2S_2 aus (vgl. S. 472) und entsteht eine gelbe Lsg., aus der sich beim Erkalten ein voluminöser Nd. von e) absetzt, der von der Mutterlauge durch Abpressen zwischen Leinewand befreit wird. — Leberbraune, amorphe M., die sich zu einem helleren Pulver zerreiben läßt; gibt feucht mit W. ein blutrotes Koagulum; getrocknet verliert es diese Eigenschaft und ist dann in W. nur teilweise lösl.; HCl zersetzt auch beim Kochen nur sehr langsam unter Entw. von H_2S; nach zehnstündigem Kochen hinterläßt der gelbe Rückstand beim Glühen noch etwas Asche. NILSON.

				NILSON.
Na	23	4.79	4.40	4.43
3As	225	46.87	45.88	46.69
5S	160	34.36	36.26	36.39
$4H_2O$	72	14.98	14.17	14.41
$NaAs_3S_5,4H_2O$	480	100.00	100.71	101.92

Der zu hohe Schwefelgehalt rührt von verunreinigendem As_2S_5 her. NILSON.

B. *Natriumsulfarsenate.* a) Na_3AsS_4 *mit* 8 *oder* 9 *Mol.* H_2O. (*Natriumorthosulfarsenat*). α) *Bildung und Darstellung.* — 1. Man sättigt NaSH mit As_2S_5 und verdunstet. NILSON (*J. prakt. Chem.* **14**, (1876) 159). Auch wenn das erstere im Ueberschuß ist, kristallisiert dieses Salz aus. BERZELIUS. — 2. Man löst As_2S_5 in NaOH und verdampft. BERZELIUS. — 3. A. fällt aus einer Lsg., die As_2S_5 und NaSH im Verhältnis As : Na

$= 1:2$ enthält, das Salz aus. BERZELIUS. — 4. Man digeriert As_2S_3 mit einer alkoh. Lsg. von Na_2S_5, wäscht den Rückstand mit A. und entzieht ihm mit W. Natriumsulfarsenat. BERZELIUS. — 5. Beim Kochen von As_2S_3 mit einer Lsg. von Na_2CO_3 neben anderen Salzen. NILSON. — 6. In einer wss. Lsg. von 8 T. krist. Na_2CO_3 erhitzt man 1.5 T. As_2S_3 und 1 T. S zum Sieden, filtriert und verdampft. RAMMELSBERG (*Pogg.* **52**, (1844) 238). — 7. Man sättigt 20 T. NaOH in wss. Lsg. mit H_2S, fügt die gleiche Menge NaOH hinzu, löst darin 26 T. As_2S_3 und 7 T. S unter Erwärmen auf und verdampft. FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* **1**, (1862) 192). — 8. Löst man As_2S_3 in einer für Na_3AsS_4 berechneten Menge NaSH, so kristallisiert beim Verdunsten im Vakuum Natriumsulfarsenat aus, während gleichzeitig ein Teil des As_2S_3 zu As reduziert wird. NILSON. — 9. Beim Erhitzen von As_2S_2 mit Natriumsulfidlsg. auf 100° nach: $5As_2S_2 + 6Na_2S = 4Na_3AsS_4 + 6As$. GEUTHER (*Ann.* **240**, (1887) 221). — 10. Man löst $Na_2HAsO_4,12H_2O$ in wenig W., macht mit NaOH deutlich alkal., füllt in eine Flasche fast bis zum Halse mit frisch ausgekochtem W. auf und leitet sechs Stunden lang einen lebhaften Strom von H_2S ein. Sodann erwärmt man die verschlossene Flasche eine Stunde lang im Wasserbad und gießt den Inhalt in absol. A., worauf man die erhaltenen Kristalle mit absol. A. auswäscht. Mc. CAY (*Z. anal. Chem.* **34**, (1895) 725).

β) *Eigenschaften.* — Enthält nach 8) dargestellt 9 Mol. Wasser, nach den anderen Methoden gewonnen 8 Mol. (so auch vermutlich von BERZELIUS durch Umkristallisieren unter 0° erhalten). Nach 1), 2), 4), 5), 6), 7), 9) große hellgelbe Kristalle des monoklinen Systems von schwachem Diamantglanz. a : b : c = 0.6678 : 1 : 1.0393; β = 100°00′. Beobachtete Formen: a{100}, b{010}, c{001}, p{110}, q{011}, o{11$\bar{1}$}, x{11$\bar{2}$}. Herrschend p, a, b, c. (110) : (1$\bar{1}$0) = *66°40′; (001) : (110) = *79°30′; (001) : (011) = *45°40′; (100) : (001) = 80°0′; (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = 62°12′. RAMMELSBERG (*Hdbch.* **1881**, I, 606). — Nach 8) farblose, undurchsichtige Kristalle, NILSON, BERZELIUS, von derselben Form wie die gelben, nur kürzer, RAMMELSBERG. — Nach 3) schneeweiße Kristallschuppen. BERZELIUS. — Nach 10) fast weiß, mit einem Stich ins Graue. — In trockenem Zustande luftbeständig; verliert im Vakuum über H_2SO_4 erst bei mäßigem Erwärmen W., wobei es milchweiß wird. Färbt sich bei stärkerem Erhitzen unter Abgabe von wenig H_2S gelb, schmilzt dann in seinem Kristallwasser zu einer blaßgelben Flüssigkeit und verwandelt sich unter Wasserverlust in ein weißes Prod., welches bei weiterem Erhitzen zu einer dunkelroten Flüssigkeit schmilzt, die beim Erkalten zu einer gelben M. erstarrt. Diese, das wasserfreie Sulfarsenat, bildet mit wenig W. wieder das kristallisierte, wasserhaltige Salz. BERZELIUS. — Sll. in Wasser. BERZELIUS. — $CuSO_4$ bewirkt in der Kälte die Fällung von rotbraunem $Cu_3(AsS_4)_2$, in der Hitze dagegen die B. von CuS. PREIS (*Ann.* **257**, (1890) 200). Beim Eintropfen der wss. Lsg. in überschüssiges $CuSO_4$ bildet sich CuS. Bei Zers. mit Bleiacetat entstehen PbS und Bleiarsenat. RAMMELSBERG. Vgl. auch S. 481, 482.

			RAMMELSBERG.	NILSON nach 1.	NILSON nach 5.	NILSON nach 8.	GEUTHER nach 9.
3Na	69	16.59	16.71		17.23	16.71	16.6
As	75	18.03	18.06		17.66	17.84	18.0
4S	128	30.77		30.61	30.90	29.74	
$8H_2O$	144	34.61			33.06		34.6
$Na_3AsS_4,8H_2O$	416	101.00			98.85		

		Mc. CAY nach 10.	BERZELIUS.
Na_2S	28.12	28.12— 28.20	28.97
As_2S_5	37.26	37.20— 37.36	38.03
H_2O	34.62	34.46— 34.75	
$Na_3AsS_4,8H_2O$	100.00	99.78—100.31	

BERZELIUS u. NILSON hatten 7.5 Mol. H_2O angenommen; für das nach 5) dargestellte Salz nahm NILSON 9 Mol. H_2O an. GEUTHER schloß aus seinen und BERZELIUS' Analysen auf einen Gehalt von 8 Mol. H_2O, der von MC. CAY bestätigt wurde. Die Formel mit 7.5 H_2O würde erfordern: 18.42 As, 31.47 S, 16.97 Na, 33.14 H_2O.

b) $Na_4As_2S_7$ (*Natriumpyrosulfarsenat*). — Wird eine wss. Lsg. von Na_2HAsO_4 mit H_2S gesättigt, so bleibt bei freiwilliger Verdunstung eine zähe Flüssigkeit zurück, die bei mäßiger Wärme zu einer zitronengelben M. eintrocknet. Diese schmilzt zu einer blaßgelben Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten zu einer gelben Masse. BERZELIUS.

c) $NaAsS_3$ (*Natriummetasulfarsenat*). — Ist in der Sulfarsenatlsg. enthalten, aus der Alkohol a) gefällt hat. BERZELIUS.

C. *Natriumsulfoxyarsenit.* $Na_8As_{18}O_7S_{24},30H_2O$. — 1. Die durch Kochen von As_2S_3 mit Na_2CO_3-Lsg. unter Abscheidung von As erhaltene Flüssigkeit wird soweit abgedampft, daß sie beim Erkalten zu einer ockerbraunen M. erstarrt. Aus dieser scheiden sich an der Luft nach einiger Zeit gelbe Kristalle von Na_3AsS_4 und rote von C) ab. NILSON (*J. prakt. Chem.* **14**, (1876) 10). — 2. Man kocht 1 Mol. NaSH mit 1 Mol As_2O_3, filtriert das sich bindende As_2S_2 ab und überschichtet das Filtrat mit A. Es bilden sich zwei Schichten, eine untere, ölige, aus der sich As_2S_2 und Na_2HAsO_3S (III, 2, 542) ausscheiden und eine obere alkoholische, aus der beim Verdunsten C) auskristallisiert. PREIS. — 3. Man sättigt ein T. NaOH in 16%iger Lsg. mit H_2S, setzt 4 T. As_2O_3 und 1 T. S hinzu und kocht $^1/_2$ Stunde. Das Filtrat erstarrt in der Kälte zu einer orangeroten breiigen M. Diese wird gelinde erwärmt und vorsichtig mit NaOH bis zur vollständigen Lsg. versetzt, aus welcher nach einiger Zeit C) auskristallisiert. PREIS. — 4. Vermischt man konz. Lsgg. gleicher Mol. NaH_2AsO_3 und $Na_2S_2O_3$, so scheidet sich zunächst ziemlich viel As, später rotes As_2S_2 aus. Die davon erhaltene Mutterlauge gibt nach dem Konzentrieren auf dem Wasserbade (nicht über H_2SO_4) eine mit farblosen Kristallen vermengte, gelbe M. Diese verwandelt sich allmählich in kleine, rote, seidenglänzende, sechsseitige Täfelchen, die von beigemischtem Sulfit durch Waschen mit A. gereinigt werden können. WEINLAND u. GUTMANN (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 412). Granat- bis purpurrote, lebhaft glänzende, regelmäßig sechsseitige hexagonale Tafeln. c{0001}, o{10$\bar{1}$1}, m{10$\bar{1}$0}; letztere Fläche selten; es ist annähernd (0001):(10$\bar{1}$1) = 83°30'; (10$\bar{1}$1):(01$\bar{1}$1) = 59°3'. PREIS. Die Pyramiden- und Prismenflächen sind stark windschief gekrümmt; die Basis ist oft mit kleinen Täfelchen besetzt. — W. zersetzt unter Abscheidung von As_2S_3; ebenso HCl und zwar erhält man dabei 65 bis 67% Sulfid. NaOH bildet beim Kochen Sulfoxyarsenate und As fällt nieder; beim Erhitzen mit Na_2CO_3 entsteht ein Arsenspiegel, auf Zusatz von überschüssigem $AgNO_3$ wird Ag_2S gefällt und das Filtrat gibt beim Neutralisieren mit HNO_3 einen gelben Nd. von Silberarsenit. PREIS (*Ann.* **257**, (1890) 178). — Aufzufassen als Salz einer Orthosäure $[H_3As(S,O)_3]_{18}$, aus welcher 23 Mol. ($H_2S + H_2O$) ausgetreten sind. WEINLAND u. GUTMANN. — NILSON hatte das Salz fälschlich für $Na_2O, 2As_2S_3O_2,7H_2O$ angesehen. (Vgl. S. 472.)

		NILSON. Mittel.	PREIS. Mittel.	WEINLAND u. GUTMANN. Mittel.
Na	6.23	6.45	6.10	6.5
As	45.70	45.09	45.88	45.7
S	26.02	26.15	25.93	25.7
O	3.79	3.67	3.77	3.35 (Diff.)
H_2O	18.26	18.64	18.32	18.25
$Na_8As_{18}O_7S_{24},30H_2O$	100.00	100.00	100.00	100.00

D. *Natriumsulfoxyarsenate.* — *Uebersicht:* a) $Na_3AsOS_3,11H_2O$, S. 539. — b) $Na_3AsO_2S_2,10H_2O$, S. 540. — c) *Natriummonosulfoxyarsenate.* α) $Na_3AsO_3S,12H_2O$, S. 541. — β) $Na_2HAsO_3S,8H_2O$, S. 542. — γ) NaH_2AsO_3S, S. 542. — d) *Natriumsulfoxyarsenate fraglicher Natur.* α) $Na_{12}As_4O_{11}S_5,48H_2O$, S. 543. — β) $Na_6As_2O_5S_3,24H_2O$, S. 543.

a) $Na_3AsOS_3,11H_2O$. (*Natriumtrisulfoxyarsenat*). — 1. Etwa 45 g MgO und 26 g frisch gefälltes As_2S_5 werden mit W. zu einem zarten Schlamm

verrieben und mit 800 ccm W. in eine Flasche gespült. Nach sechsstündigem Stehen bei 18° ist das As_2S_5 nach verschwunden und die Lsg. farblos. Aus derselben wird nun mit überschüssigem NaOH das Mg ausgefällt, filtriert, bis zur beginnenden Trübung mit A. versetzt und im Eisschrank zur Kristallisation gestellt. Will man die nach einigen Stunden ausgeschiedenen Kristalle noch von geringen Mengen Na_3AsO_3S reinigen, ($Na_3AsO_2S_2$ enthalten sie nicht), so wäscht man sie mit A. von 50%, löst sie in 375 ccm W. und fügt etwas $SrCl_2$ hinzu, welches einen geringen, nach zwölf Stunden abzufiltrierenden Nd. hervorbringt. Das Filtrat desselben wird mit überschüssigem $BaCl_2$ versetzt und das ausfallende Ba-Salz mit mehr als der berechneten Menge Na_2SO_4 15 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach 20 Stunden wird filtriert und das mit dem gleichen Vol. A. vermischte Filtrat im Eisschrank zur Kristallisation gestellt. — 2) 8 g As_2S_5 werden mit 1.5 g NaOH in 145 g W. 20 Min. geschüttelt, das As_2S_5 abfiltriert, das Filtrat mit NaOH stark alkal. gemacht und mit A. gefällt. (Statt des NaOH kann man auch ursprünglich NH_3 verwenden.) — Rein weiße, federartige Kristalle, die sich bald in schöne, farnkrautartige Formen verwandeln. Verwittert rasch in einer trockenen und heißen Atmosphäre; wird auch im geschlossenen Gefäß nach einigen Tagen strohgelb und enthält dann Na_3AsS_4; unter gutem Luftabschluß auf Eis wochenlang haltbar. Weitere Rkk. vgl. S. 483. Mc. Cay u. Foster (*Z. anorg. Chem.* **41**, (1904) 452). — Foster (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 59) hatte die Existenz dieser Verb. bereits früher in dem Rk-Produkt aus MgO, As_2S_2 und 2S wahrscheinlich gemacht.

		Mc. Cay u. Foster.
Na	15.22	15.56—15.73
As	16.50	16.54 - 16.92
S	21.16	20.06—21.25
O	3.52	
H_2O	43.60	42.78—43.37
$Na_3AsOS_3,11H_2O$	100.00	

b) $Na_3AsO_2S_2,10H_2O$. (*Natriumdisulfoxyarsenat*). — 1. Bei der unter c, α) angegebenen Preis'schen Reaktion. — 2. Beim Erhitzen einer Natriumsulfarsenatlsg. mit NaOH: $Na_3AsS_4 + 4NaOH = Na_3AsO_2S_2 + 2Na_2S + 2H_2O$. Preis. — 3. Entsteht neben Na_3AsS_4 aus äquimolekularen Mengen von $NaAsO_2$ und Na_2S_2 nach: $NaAsO_2 + Na_2S_2 = Na_3AsO_2S_2$. — 4. Durch Erhitzen von Na_3AsO_3S mit Na_2S_2, daher auch bei Darst. 5) von Na_3AsO_3S (vgl. S. 541) wenn zu lange erhitzt wird. — 5. Aus äquimol. Mengen von As_2O_2S und Natriumpolysulfid (Na_6S_5) statt des Trisulfosalzes (Na_3AsOS_3) neben Na_3AsS_4. Weinland u. Rumpf (*Ber.* **29**, (1896) 1011; *Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 61). — 6. Man fällt das Filtrat von dem bei der Darst. von Na_3AsO_3S, $12H_2O$ nach 6) erhaltenen Niederschlage des Strontiumsalzes mit $BaCl_2$ und setzt das entstandene Ba-Salz mit Na_2CO_3 in das Na-Salz um; dieses wird mittels A. aus der Lsg. ausgefällt. Mc. Cay (*Ber.* **32**, (1899) 2472; *Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 460). — 7. 5 g H_3AsO_4 werden in etwas W. gelöst und in 1 l gesättigtes H_2S-Wasser eingegossen. Nach zweistündigem Stehen wird der überschüssige H_2S durch Einleiten von Luft verjagt, sodann filtriert und das Filtrat mit festem $Sr(OH)_2$ versetzt, worauf nach abermaligem zwölfstündigen Stehen und Filtrieren das Ba-Salz mittels $Ba(OH)_2$ ausgefällt und dies mit Na_2CO_3 umgesetzt wird. Mc. Cay (*Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 46; auch *J. Chem. Soc.* **24**, 661; *C.-B.* **1902**, II, 559). — Flachprismatische, zuweilen große, tafelförmige, rhombische Kristalle. a : b : c = 0.769 : 1 : 0.555. Nähere Angaben fehlen. Preis (*Ann.* **257**, (1890) 278). Ll. in W. — Ueber die Zers. durch SS., das Verhalten gegen $AgNO_3$ siehe III, 2, 482; $BaCl_2$ erzeugt einen weißen, kristallinischen Nd. des entsprechenden Baryumsalzes (S. 556). Preis.

	ber. von Mc. Cay.	Preis.	Mc. Cay. (Nach 6)	Mc. Cay. (Nach 7)	Mc. Lauchlan.
3Na	16.45	16.18	16.21	16.02	16.19
As	17.86	17.35	17.27	17.24	17.64
2S	15.26	14.80	14.14	14.19	14.54
2O	7.61				
$10H_2O$	42.82	42.31			
$Na_3AsO_2S_2,10H_2O$	100.00				

Mc. Lauchlan (*Ber.* **34**, (1901) 2166).

c) *Natriummonosulfoxyarsenate.* α) $Na_3AsO_3S,12H_2O$. (*Trinatriummonosulfoxyarsenat*). — Erhitzt man eine Lsg. von Na_2S (erhalten durch Sättigen von 20%igem NaOH mit H_2S und nachherigen Zusatz einer der vorhandenen gleichen Menge NaOH) mit gepulvertem As_2O_3 ($As_2O_3 : Na_2S = 1 : 2$) zum Sieden, filtriert heiß vom ausgeschiedenen As ab und läßt erkalten, so erhält man einen halbflüssigen Kristallbrei, aus dem sich c, α), c, β), b) und d, α) isolieren lassen; auch Na_3AsO_4 ist vorhanden. Preis (*Ann.* 257, (1890) 178). — 1. Man kocht eine mäßig konz. Lsg. von Na_3AsO_3 mit der berechneten Menge präzipitiertem S etwa eine halbe Stunde, filtriert ab und verdampft. Kristallisiert beim Erkalten. Weinland u. Rumpf (*Ber.* **29**, (1896) 1009; *Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 45). — 2. Man fügt zu einer konz. Lsg. von 1 Mol. Na_3AsO_3 eine solche von 1 Mol. Natriumthiosulfat: $Na_3AsO_3 + Na_2S_2O_3 = Na_3AsSO_3 + Na_2SO_3$. Unter Selbsterwärmung erstarrt die Flüssigkeit zu einer durch etwas As dunkelgefärbten M., die in W. gelöst und zur Kristallisation eingedampft wird. Bei weniger konz. Lsgg. muß zunächst auf dem Wasserbade konzentriert werden. Weinland u. Gutmann (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 410). — 3. Verwendet man statt des $Na_2S_2O_3$ Calciumthiosulfat, so fällt zuerst Calciumarsenit aus, das sich dann beim Erhitzen in der Rk.-Flüssigkeit zu Calciummonosulfoxyarsenat und -sulfit umsetzt, während gleichzeitig Na_3AsO_3S in Lsg. geht. — 4. Konz. Lsgg. von gleichen Mol. Na_2HAsO_3 und $Na_2S_2O_3$ scheiden bei gewöhnlicher Temp. über H_2SO_4 bald $Na_3AsO_3S,12H_2O$ ab: $Na_2HAsO_3 + Na_2S_2O_3 = Na_3AsSO_3 + NaHSO_3$, (beim Erhitzen würde die Rk. anders verlaufen). Weinland u. Gutmann. — 5. Aus Arsenit und Polysulfid, rein jedoch nur bei Anw. von Na_2S_4 nach: $3Na_3AsO_3 + Na_2S_4 = 3Na_3AsO_3S + Na_2S$. Man setzt zu der erwärmten wss. Mischung A. bis zur Trübung und läßt kristallisieren. Weinland u. Rumpf. — 6. Man löst 7 g As_2S_5 in 100 ccm 10%iger NaOH, versetzt die Lsg. mit $SrCl_2$, schüttelt gut und läßt 24 Stunden stehen. Der Nd. wird alsdann mit Na_2CO_3 gekocht und die Lsg. mit A. gefällt. Mc. Cay (*Ber.* **32**, (1899) 2472; *Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 460). Statt NaOH kann man auch Erdalkalihydroxyd anwenden; in jedem Falle bildet sich hierbei auch Disulfarsenat, welches in Lsg. bleibt. Mc. Cay (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 459). Statt As_2S_5 kann man auch ein Gemisch von As_2S_3 und 2S benutzen. Mc. Lauchlan (*Ber.* **34**, (1901) 2169). — 7. Eine Lsg. von 10 g $H_3AsO_4,{}^1/_2H_2O$ in 1 l W. wird eine Stunde lang mit einem raschen Strom von H_2S behandelt, darauf 20 Minuten stehen gelassen und nach Zufügen von feinem Asbest ein stürmischer Luftstrom hindurchgeleitet. Diese Lsg. wird in einen viel MgO enthaltenden Kolben hineinfiltriert, heftig damit geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Der gebildete Nd. wird entfernt, im Filtrat das Mg mittels KOH ausgefällt und wieder filtriert, worauf man das Filtrat in das Ba-Salz überführt und dieses mit Na_2CO_3 umsetzt. Mc. Cay (a. a. O., sowie (mit geringen Variationen) *Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 40; auch *J. Am. Chem. Soc.* **24**, 661; *C.-B.* **1902**, II, 559).

Farblose, säulenförmige kleine Kristalle. Preis. Nach 5) ein Gewirr langer, glänzender, spitziger Nadeln; nach 1) bis fünf cm lange, meist radial gruppierte, vierseitige Säulen mit schrägen Endflächen, bei rascher Kristallisation milchig trübe und trichterförmige Vertiefungen zeigend Rhombisch: a : b : c = 0.9199 : 1 : 0.6602; beobachtete Flächen: {110}, {010}, {210}, {111}, {101}. Gemessen: $(110) : (1\bar{1}0)$ = *85°13'; $(111) : (1\bar{1}1)$ = *88°34'; $(101) : (\bar{1}01)$ = 71°20'.

Optische Achsenebene {010}. Weinland u. Rumpf. — Ll. in Wasser. Verhalten gegen SS., $AgNO_3$ s. III, 2, 482. $BaCl_2$ erzeugt einen weißen Nd. Preis.

		Preis.	Weinland u. Rumpf.	Weinland u. Gutmann.				Mc. Cay.	
			Nach 5.	Nach 1.	Nach 2.	Nach 3.	Nach 4.	Nach 6.	Nach 7.
3Na	15.70	15.72		15.52				15.95	15.86
As	17.05	17.03		17.03	17.1			17.21	17.14
S	7.28	7.41	7.31	7.12	7.1	7.4	7.34	7.28	7.22
3O	10.90								
$12H_2O$	49.07			48.86					
$Na_3AsO_3S,12H_2O$	100.00								

β) $Na_2HAsO_3S,8H_2O$. (*Dinatriummonosulfoxyarsenat*). — Kristallisiert aus den letzten Mutterlaugen bei der Darstellung von α) nach Preis und wird auch bei der Einw. von 1 Mol. NaSH auf 1 Mol. As_2O_3 neben C) erhalten. — Große, wasserhelle, tafelförmige, trikline Kristalle: a : b : c = 1.0334 : 1 : 1.07065; α = 94°25′; β = 114°7′; γ = 87°28′. — Beobachtete Flächen: {001}, {010}, {110}, {100}. Nähere Angaben fehlen a. a. O. Vrba (*Ann.* 257, (1890) 182). — Verliert über H_2SO_4 6 Mol. W. Erhitzt man die über H_2SO_4 getr. Substanz auf 100°, so schmilzt sie anfangs und erstarrt später wieder zu einer orangeroten M., wobei aber nicht nur W. fortgeht, sondern Zers. eintritt. — Ll. in Wasser, Verhalten gegen SS., $AgNO_3$ s. III, 2, 482. $BaCl_2$ erzeugt selbst in konz. Lsg. keinen Nd., nach einiger Zeit scheidet sich jedoch das Ba-Salz (vgl. S. 542) in kleinen Kriställchen aus. Preis.

		Preis.
2Na	13.31	13.31
H	0.29	
As	21.68	21.29
S	9.26	9.52
3O	13.86	
$8H_2O$	41.60	43.16*
$Na_2HAsO_3S,8H_2O$	100.00	

*) Kristall- und Konstitutionswasser; berechnet: 43.23. Preis.

γ) NaH_2AsO_3S. (*Mononatriummonosulfoxyarsenat*). — Man reibt $Na_3AsO_3S,12H_2O$ (1 Mol.) ohne Zusatz von W. mit Salicylsäure (2 Mol.) zusammen und spült den entstehenden weißen Brei sofort mit 96 %igem A. in ein verschließbares Glas, worin er so lange mit A. behandelt wird, als derselbe noch Rk. auf Salicylsäure zeigt. Das zurückbleibende primäre Salz wird ev. durch Schlämmen von unzers. Substanz getrennt und auf Thon getrocknet. Körnig kristallinisches Pulver; u. Mk. flache, farblose Prismen. Rötet feuchtes Lakmuspapier; zersetzt sich mit W. sofort unter Abscheidung von S und zerfällt, auch trocken, im geschlossenen Gefäß in einigen Stunden unter Gelbfärbung nach: $NaH_2AsO_3S = NaAsO_2 + S + H_2O$; durch Erhitzen wird diese Rk. beschleunigt. Enthält kein Kristallwasser. Weinland u. Rumpf (*Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 57).

		Weinland u. Rumpf.
Na	12.77	13.32
As	41.66	40.51
S	17.77	17.44

d) *Natriumsulfoxyarsenate fraglicher Natur.* α) $Na_{12}As_4O_{11}S_5,48H_2O$. — Kann aufgefaßt werden als $2(Na_3AsO_3S,12H_2O),Na_6As_2O_5S_3,24H_2O$. Preis; oder als $Na_3AsO_4,Na_3AsOS_3,2Na_3AsO_3S,48H_2O$. Geuther (*Ann.* **240**, (1887) 223). — Bildet sich bei der unter c, α) angegebenen Rk. als am schwersten l. Salz und kristallisiert daher zuerst aus. Meistens verwachsene, selten einzelne, säulenförmige Kristalle, welche durch gekrümmte Flächen beendigt sind. Preis.

		Preis.		
12Na	15.55	15.89		
4As	16.87	17.40	17.44	16.81
5S	9.01	9.01	9.24	8.93
11O	9.91			
$48H_2O$	48.66	47.77	47.97	
$Na_{12}As_4O_{11}S_5,48H_2O$	100.00			

β) $Na_6As_2O_5S_3,24H_2O$. — Kann aufgefaßt werden als $(NaO)_3As{<}^{O}_{O}{>}As(SNa)_3$ oder als $Na_3AsO_4,Na_3AsOS_3,24H_2O$. — Entsteht beim Erhitzen von Arsenbisulfid mit NaOH im Rohr auf 100° unter gleichzeitiger Ausscheidung von As. Durch wiederholte Umkristallisation aus W. zu reinigen, schließlich in konz. Lsg. mit soviel A. zu versetzen, daß gerade eine Ausscheidung stattfindet, und dann in der Kälte auskristallisieren zu lassen. — Lange, farblose, dünne Nadeln. Geuther (*Ann.* **240**, (1887) 223).

		Geuther. Aus Wasser kristallisiert.	Geuther. Mit Alkohol behandelt.
6Na	15.4	16.0	15.5
2As	16.7	16.7	16.7
3S	10.7	11.7	10.0
5O	9.0		
$24H_2O$	48.2	46.9	47.8
$Na_6As_2O_5S_3,24H_2O$	100.0		

E. *Natriumarsensulfat.* $2Na_2O,As_2O_5,2SO_3,3H_2O$. — *Geschichtliches*: Setterberg erhielt aus äquivalenten Mengen Na_2SO_4 und Na_2HAsO_4 ein Doppelsalz der Zusammensetzung: $Na_2SO_4,2Na_2HAsO_4$; dasselbe Salz entzog er dem Rückstand der Einwirkung von SO_2 auf erhitztes wasserfreies Natriumarsenat durch W. (*Berzel. J. B.* **26**, 206). — Mitscherlich (*5. Aufl. d. B.*) legte einer Verbindung, die er durch Einwirkung von 1 Mol. H_2SO_4 auf 3 Mol. Na_2HAsO_4 erhielt, die Formel $2Na_2SO_4$, $Na_8As_6O_{19}$ bei. — *Darstellung und Eigenschaften.* — Bei der Einw. von einem resp. zwei Mol. H_2SO_4 auf zwei Mol. NaH_2AsO_4 scheidet sich zuerst $NaHSO_4$, dann E) in glänzenden Nadeln aus. — D.[21] 2.425. Beim Umkristallisieren erhält man zuerst Na_2SO_4, sodann die Verbindung zurück. — Konstitution vgl. bei der K-Verb. S. 521. Friedheim u. Mozkin (*Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 290).

		Mozkin. Mit 1 Mol. H_2SO_4; dargestellt.	Mozkin. mit 2 Mol. H_2SO_4 dargestellt.
$2Na_2O$	21.83	21.62	21.59
As_2O_5	40.49	40.56	40.73
$2SO_3$	28.17	28.33	28.61
$3H_2O$	9.51	9.41	9.07
$NaH_2AsO_4,NaHSO_4$	100.00	99.92	100.00

F. *Ammoniumnatriumsulfarsenat,* $Na_3AsS_4,(NH_4)_3AsS_4$. — 1. Man fügt zu einer Mischung der wss. Lsgg. von Na- und NH_4-Sulfarsenat (As: $Na(NH_4)$ = 1 : 2) warmen A. und schüttelt: beim Erkalten scheidet sich das Salz aus. — 2. Man versetzt eine Lsg. von Na_3AsS_4 in wenig k. W. mit NH_4Cl und läßt freiwillig verdunsten. — Nach 1) kleine, vierseitige Tafeln; nach 2) sechsseitige, gerade, abgestumpfte Säulen. Wasserhell oder blaßgelb; luftbeständig. Beim Erhitzen verflüchtigen sich NH_3, H_2S und wenig W., während ein Natriumsulfarsenat zurückbleibt. In W. leichter lösl., als das Na-Salz. Berzelius. — Beim Abdampfen der gemischten Lsgg. von Na- und NH_4-Sulfarsenat (As : $Na(NH_4)$ = 1 : 2) ohne Alkoholzusatz erhält man eine gelbe M., die durch nichts als Doppelsalz charakterisiert ist. Berzelius (*Pogg.* **7**, (1826) 31).

V. Natrium, Arsen und Selen. A. *Trinatriumselenoarsenit.* $Na_3AsSe_3,9H_2O$. — Man kocht 3 g NaOH, 3 g Se und 5 ccm H_2O bis zur voll-

ständigen Lsg., setzt dann nochmals 5 ccm W. und 10 g As_2Se_5 hinzu und läßt nach abermaligem längerem Kochen erkalten. Filtriert man dann die Lsg. in A. hinein, so erstarrt sie darin zu einem untrennbaren Gemisch von $Na_2Se,10H_2O$ und einem orangeroten Körper. Verdunstet man sie aber im Vakuum, so tritt entweder Zers. ein, oder die M. wird in 24 Stunden vollkommen fest, wobei neben anderen Salzen reguläre, tetraedrisch-hemiedrische Oktaeder der Verb. A.) entstehen, die mechanisch ausgelesen werden können. — Orange- bis rubinrot; optisch isotrop. Ueberzieht sich an der Luft bald mit einer Haut grauen Selens; in W. ziemlich ll. mit brauner Farbe; SS. fällen aus der Lsg. einen braunroten, Se und As enthaltenden Nd., während H_2Se entweicht. Clever u. Muthmann (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 137).

		Clever u. Muthmann.
Na	12.70	12.21
As	13.81	13.07
Se	43.66	44.08
H_2O	29.83	30.00
$Na_3AsSe_3,9H_2O$	100.00	99.36

B. *Trinatriumorthoselenoarsenat.* $Na_3AsSe_4,9H_2O$. — Rubinrote Kristalle, welche sich als Nebenprod. bei der Darst. von C, a) bilden. — Nadelförmig; im Vakuum über H_2SO_4 wird es völlig wasserfrei, an der Luft unter Verlust von W. bald undurchsichtig unter Zersetzung. — Sll. in W. mit gelblichbrauner Farbe; die Lsg. scheidet bald Se ab. SS. fällen aus ihr As_2Se_5. Bindet, kristallwasserfrei, auf 95 bis 100° erhitzt, O bis zu einem konstanten Gewicht, wobei es sich unter Beibehaltung seiner Form mit dunkelrotem Se bedeckt; die Aufnahme von O ist nahezu gleich derjenigen, welche nötig ist, um alles Se durch O zu substituieren; die wss. Lsg. dieses Zersetzungsprod. enthält H_3AsO_4. Szarvasy (*Ber.* **28**, (1895) 2658).

		Szarvasy.	
Na	11.11	11.23	11.30
As	12.06	12.31	12.21
Se	50.80	50.11	50.26
H_2O	26.03	25.40	25.62
$Na_3AsSe_4,9H_2O$	100.00	99.05	99.39

C. *Natriumselenoxyarsenate.* a) *Trinatriummonoselenoxyarsenat.* $Na_3AsO_3Se,12H_2O$. — 1. Durch Kochen von Na_3AsO_3 mit der berechneten Menge Selen. Weinland u. Rumpf (*Ber.* **29**, (1895) 1010; *Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 49). — 2. Man löst in ca. 100 ccm NaOH von 20 bis 25%, unter Erwärmen 5 bis 8 g As_2Se_5, fügt soviel Methylalkohol hinzu, daß die hierdurch entstehende Trübung eben verschwindet und läßt dann in einer H-Atmosphäre kristallisieren. Nach ca. zwölf Stunden beginnt die Abscheidung weißer Kristalle, die aber mit solchen von rubinroter Farbe verunreinigt sind. Können von diesen, da sie schwerer lösl. sind, durch fraktioniertes Umkristallisieren getrennt werden. — Prismatisch, öfters nadelförmig, zuweilen mehrere cm lang. Szarvasy. Rhombisch, isomorph mit $Na_3AsO_3S,12H_2O$ (S. 541) a : b : c = 0.9284 : 1 : 0.6409. Gemessen (110) : (1̄10) = *85°45′; (111) : (11̄1) = *86°34.5′; (101) : (1̄01) = 71°22′. Weinland u. Rumpf. — An der Luft unter Abgabe von W. in wenigen Minuten verwitternd und sich unter Oxydation rötend; im Vakuum über konz. H_2SO_4 alles W. verlierend. Sll. in W.: die Lsg. trübt sich bald durch freiwerdendes Selen. SS. scheiden einen roten Nd. ab und die Flüssigkeit enthält As_2O_3; Ag- und Pb-Salze fällen augenblicklich das entsprechende Selenid, weshalb die Konstitution $Se=As(ONa)_3$ wahrscheinlich ist. Szarvasy (*Ber.* **28**, (1895) 2656).

	Wasser-haltig.	WEINLAND u. RUMPF.	SZARVASY.		Entwässert.	SZARVASY.
Na	14.19		14.18	Na	25.49	25.59
As	15.41	15.23	15.72	As	27.68	27.88
Se	16.22	16.43	15.86	Se	29.14	28.62
O	9.85		10.23 (Diff.)	O	17.69	17.91 (Diff.)
H_2O	44.33		44.01			
$Na_3AsO_3Se,12H_2O$	100.00		100.00	$SeAs(ONa)_3$	100.00	100.00

b) $3Na_2Se,3Na_2O,As_2O_5,50H_2O$. ($Na_{12}As_2O_8Se_3,50H_2O$). — Man versetzt 10 ccm einer NaOH-Lsg., welche durch Lösen von NaOH in der gleichen Menge W. und Verdünnen auf das dreifache Vol. dargestellt wird, unter Vermeidung größerer Temperaturerhöhung allmählich mit 6 bis 7 g As_2Se_5 und löst schließlich völlig unter Erwärmen. Aus der grünlichen Lsg. scheiden sich beim Erkalten reichlich weiße Nadeln von $Na_2Se,10H_2O$ aus, von denen man in absol. A. hinein abfiltriert. Darin bilden sich bald ziemlich große, weiße, radial angeordnete Kristalle der Verb. U. Mk. langgestreckte, doppelbrechende Prismen von gerader Auslöschung, fast schneeweiß. — Halten sich, auf Papier getrocknet, ziemlich lange an der Luft, bis sie schließlich eine rötliche Farbe annehmen; verwittern über H_2SO_4. Im Vakuum über H_2SO_4 umkristallisierbar; ll. in W., die Lsg. kann längere Zeit unzersetzt gekocht werden. SS. fällen aus ihr rotes, amorphes Se, kein Arsenselenid. Pb- und Ag-Salze fällen Metallselenide; $BaCl_2$ fällt einen weißen, amorphen, beim Verdünnen in der Wärme ll. Nd.; Magnesiamischung gibt einen weißen, amorphen Nd. in dessen Filtrat weder As noch Se nachweisbar ist. — Entfernt man das Se aus der Lsg. durch SS. und Aufkochen, so findet sich das As im Filtrat eigentümlicherweise als As_2O_3, so daß wohl der primär gebildete H_2Se reduzierend gewirkt hat. — Eine ähnliche Verbindung: vgl. d, α) S. 542. CLEVER u. MUTHMANN (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 134).

		CLEVER u. MUTHMANN.	
Na	14.37	14.34	14.36
As	15.60	15.75	15.21
Se	13.93	13.06	12.47
O	9.25	9.94 (Diff.)	
H_2O	46.85	46.91	
$3Na_2Se,3Na_2O,As_2O_5,50H_2O$	100.00	100.00	

Nach MESSINGER (*Ber.* **30**, (1897) 804) enthält die Verb. vermutlich 48 Mol. H_2O.

VI. Natrium, Arsen, Schwefel und Selen. A. *Natriumsulfoselenoarsenate.* a) $Na_3AsSSe_3,9H_2O$. — Man kocht 2 At. Se mit 6 Mol. einer 25 %igen Lsg. von NaSH bis zur völligen Lsg. (wobei sich Natriumthioselenidsulfid bildet) und löst darin As_2Se_3 im Verhältnis $As_2Se_3 : Na_2Se_2S : 2Na_2S$, indem man jedoch zunächst nur die Hälfte des As_2Se_3 zusetzt. Hierbei verläuft die Rk. nach: $As_2Se_3 + Na_2Se_2S + 3Na_2S = Na_3AsS_3Se + Na_3AsSe_3S + Na_2Se$. Durch vorsichtiges Abkühlen entfernt man dann Na_3AsS_3Se und setzt zu dessen Mutterlauge die zweite Hälfte des As_2Se_3, worauf die Rk.: $As_2Se_3 + Na_2Se + Na_2S + Na_2Se_2S = 2Na_3AsSe_3S$ eintritt. — Kristallisiert nach dem Abkühlen auf -10^0 in roten Prismen; hygroskopisch, an trockener Luft ziemlich beständig, durch Feuchtigkeit bald zerfallend. Verd. SS. fällen aus der wss. Lsg. As_2Se_3 und Se und entwickeln H_2S und H_2Se. MESSINGER (*Ber.* **30**, (1897) 797).

		MESSINGER.
Na	12.01	11.83
As	13.04	13.20
S	5.56	5.73
Se	41.22	40.82
H_2O	28.17	28.49
$Na_3AsSSe_3,9H_2O$	100.00	100.07

b) $3Na_2S,As_2Se_5,18H_2O$. — Eine unter Verwendung von 5 g NaOH und 7.5 g W. bereitete Lsg. von Na_2S wird allmählich mit 6 g As_2Se_5 versetzt, wobei sie sich unter sehr starker Erwärmung grünlichbraun färbt. Sodann erwärmt man sie noch einige Zeit, läßt abkühlen und filtriert entweder in absol. A. hinein oder verdunstet im Vakuum. — Schön schillernde, goldgelbe Kristallflitter; durch Verdunsten der Lsg. lange Nadeln; doppelbrechend und von gerader Auslöschung; im durchfallenden Lichte grünlich. Bei Ggw. von überschüssigem H_2S länger haltbar, sonst sich in der Flüssigkeit allmählich unter Braunfärbung zersetzend. In W. mit dunkelbrauner Farbe ziemlich ll. Die Lsg. gibt beim Ansäuern unter Entweichen von H_2S einen braunen Nd., welcher As, S und Se enthält. Das Verhalten gegen Schwermetallsalze ähnelt dem des analogen K-Salzes (S. 522). CLEVER u. MUTHMANN (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 140).

		CLEVER u. MUTHMANN.	
Na	12.12	12.99	10.52
As	13.17	13.55	14.20
S	8.44	8.34	10.92
Se	34.76	34.24	30.77
H_2O	31.60	30.96	33.03
$3Na_2S,As_2Se_5,18H_2O$	100.09	100.08	99.44

c) $Na_3AsS_2Se_2,9H_2O$. — Eine aus As_2Se_3, Se und S nach der Zus. As_2SSe_4 bereitete Schmelze wird bei Zimmertemp. in überschüssigem NaSH gelöst und die Lsg. abgekühlt. — Rotgelbe, prismatische Kristalle, aus deren wss. Lsg. verd. SS. H_2S und H_2Se entwickeln und ein braunes Gemenge von S, Se, As_2S_3 und As_2Se_3 abscheiden. MESSINGER.

		MESSINGER.	
Na	13.06	13.29	
As	14.20	14.40	
S	12.12	12.31	
Se	29.92	30.10	29.05
H_2O	30.68	30.49	29.61
$Na_3AsS_2Se_2,9H_2O$	99.98	100.59	

d) $Na_6As_2S_5Se_3,16H_2O$. — Durch Kochen von $Na_3AsS_2Se_2$ mit der ber. Menge NaSH. — Braungelbe Prismen, schwerer lösl. als $Na_3AsS_2Se_2,9H_2O$. MESSINGER.

		MESSINGER.
Na	14.19	14.00
As	15.42	15.40
S	16.44	16.15
Se	24.35	24.02
H_2O	29.59	29.33
$Na_6As_2S_5Se_3,16H_2O$	99.99	98.90

e) $Na_3AsS_3Se,8H_2O$. — Darst. analog derjenigen von d), jedoch unter Benutzung von AsS_2Se_3. — Kristallisiert bei —7° in braungelben, gut ausgebildeten Prismen. An trockener Luft ziemlich beständig, an feuchter unter Zers. leicht zerfließlich. Die wss. Lsg. entwickelt mit SS. H_2S, wobei ein rotbrauner Nd. von $As_2S_3Se_2$ ausfällt. MESSINGER.

		MESSINGER.
Na	14.90	14.79
As	16.19	16.03
S	20.73	20.68 (Mittel)
Se	17.06	16.70
H_2O	31.10	31.49 (Mittel)
$Na_3AsS_3Se,8H_2O$	99.98	99.69

f) $Na_6As_2S_7Se,16H_2O$. — 5 g AsS_3Se_2 werden in 30 ccm NaSH-Lsg. von 25% im H-Strom unter allmählichem Erwärmen auf 50 bis 70° gelöst, wobei viel H_2S entweicht; die Lsg. wird auf —5° abgekühlt und die anschießenden Kristalle getrocknet. — Gelb, prismatisch; an trockener

Luft beständig, ll. in W. Die gelbe wss. Lsg. gibt mit verd. SS. einen Nd. von Se, dann einen solchen von S und As_2S_3. MESSINGER.

		MESSINGER. Mittel.
Na	15.70	15.58
As	17.07	16.90
S	25.48	25.40
Se	8.99	8.98
H_2O	32.76	32.35
$Na_6As_2S_7Se,16H_2O$	100.00	99.20

B. *Natriumsulfoselenooxyarsenate.* a) $Na_6As_2O_3S_3Se_2,20H_2O$. — Darstellung wie von b), doch wird die Mutterlauge des ersten Ausschusses im Vakuum zur Sirupkonsistenz konzentriert und dann nach Zusatz des Methylalkohols auf —8° abgekühlt. Farblose Nadeln. MESSINGER.

		MESSINGER.
Na	14.53	14.72
As	15.78	15.91
S	10.10	10.26
Se	16.63	16.80
O	5.06	4.79 (Diff.)
H_2O	37.89	37.52
$Na_6As_2O_3S_3Se_2,20H_2O$	100.00	100.00

b) $Na_6As_2O_4S_3Se,20H_2O$. — Darst. analog derjenigen von c) unter Verwendung von AsS_3Se_3. — Radial-faserig angeordnete, farblose Nadeln. An trockener Luft ziemlich beständig. Die Lsg. gibt mit $BaCl_2$ einen weißen Nd., wl. in W. (wahrscheinlich das analoge Ba-Salz). Verd. SS. fällen aus der Lsg. ein Gemenge von Se und S, dessen Filtrat beim Kochen noch mehr S abscheidet, wobei As_2O_3 in der Lsg. zurückbleibt. MESSINGER.

		MESSINGER.	
Na	15.56	15.41	14.97
As	16.91	16.95	16.81
S	10.82	11.03	10.83
Se	8.90	8.79	9.04
O	7.21	6.90 (Diff.)	7.40 (Diff.)
H_2O	40.59	40.92	40.95
$Na_6As_2O_4S_3Se,20H_2O$	100.00	100.00	100.00

c) $Na_3AsO_2SSe,10H_2O$. — 50 ccm 25 %iges NaOH werden zur Vertreibung der absorbierten Luft im H-Strome gekocht; nach dem Abkühlen werden 5 g AsS_2Se_3 eingetragen und auf 40 bis 50° erhitzt. Wenn Lsg. eingetreten ist, so wird soviel Methylalkohol zugesetzt, daß die auftretende Trübung noch eben verschwindet, worauf innerhalb 24 Stunden ein aus weißen, verfilzten Kristallnadeln bestehender Brei auskristallisiert, welcher mit roten, kugeligen Kristallen vermengt ist. Von diesem wird die Lsg. abgegossen, wiederum mit Methylalkohol vermengt und der Kristallisation überlassen. Darauf werden die so erhaltenen Kristalle abgesaugt, mit verd. Methylalkohol ausgewaschen und auf Thon getrocknet. — Verliert an der Luft bald seinen Glanz, und färbt sich durch ausgeschiedenes Se rot; auch die wss. Lsg. zers. sich sehr rasch. Sll. in W.; die Lsg. gibt mit SS. einen aus Se und S bestehenden Nd., das Filtrat enthält As_2O_3. MESSINGER.

		MESSINGER.	
Na	14.78	14.92	14.69
As	16.06	15.92	15.81
S	6.85	6.95	6.70
Se	16.92	15.79	16.80
O	6.85	8.09 (Diff.)	7.80 (Diff.)
H_2O	38.54	38.33	38.20
$Na_3AsO_2SSe,10H_2O$	100.00	100.00	100.00

d) $Na_6As_2O_5S_2Se,24H_2O$. — Aus der Mutterlauge von e); diesem ähnlich, nur leichter lösl. MESSINGER.

		MESSINGER.
Na	14.79	14.71
As	16.08	15.82
S	6.86	7.26
Se	8.47	7.73
O	8.57	7.87 (Diff.)
H_2O	46.22	46.61
$Na_6As_2O_5S_2Se,24H_2O$	99.99	100.00

e) $Na_9As_3O_8S_2Se_2,36H_2O$. — Man löst S, Se und As_2O_3 im Verhältnis 2S : 2Se : As_2O_3 unter starkem Kochen in Natronlauge und kühlt die dunkelrote Lsg. ab. — Weiße, großprismatische Kristalle, in Lsg. sehr beständig. Dieselbe gibt mit verd. SS. einen Nd. von S und Se, während sulfoxyarsenige Säure gelöst bleibt. (Die Mutterlauge gibt d).) MESSINGER.

		MESSINGER.
Na	14.56	14.41
As	15.82	15.65
S	4.50	4.19
Se	10.54	10.49 (Diff.)
O	9.00	
H_2O	45.42	45.38
$Na_9As_3O_8S_2Se_2,36H_2O$	100.04	100.00

VII. Natrium, Arsen und Halogen. A. $2Na_3AsO_4,NaFl,19H_2O$. *Trinatriumarsenat-Natriumfluorid.* — 1. Kristallisiert aus einer Lsg. von Na_3AsO_4 und NaFl in Natronlauge. BAKER (*Ann.* **229**, (1885) 293). — 2. Man bringt in einen rotglühenden Tiegel nach und nach ein Gemenge von 1 T. $CaFl_2$, 1 T. As_2O_3, 3 T. $NaNO_3$ und 4 T. Na_2CO_3 und erhitzt schließlich bis zum Schmelzen; der gepulverten Schmelze entzieht W. die Verb. BRIEGLEB (*Ann.* **97**, (1856) 112). — Oktaedrisch ausgebildete Kristalle; häufig undurchsichtig. BRIEGLEB. Refraktionsindices siehe BAKER (*Ann.* **229**, (1885) 294). — $D.^{25}$ 2.85. BRIEGLEB; enthält 9.5 Mol. Kristallwasser, BAKER, 12 Mol. BRIEGLEB; lösl. in 9.55 T. W. bei 25° (D. der Lsg. 1.034), in 2 T. bei 75° (D. der Lsg. 1.194). BRIEGLEB.

	berechn.	BAKER.			BRIEGLEB.
Na	20.15	20.26	$3Na_2O$	23.27	19.25
As_2O_5	28.77	29.00	Na	2.88	4.75
Fl	2.37	2.26	As_2O_5	28.75	25.04
H_2O	42.72	42.74	Fl	2.39	
			$19H_2O$	42.71	46.32
			$2Na_3AsO_4,NaFl,19H_2O$	100.00	

BRIEGLEB, der zuerst den Körper darstellte, gab ihm und dem entsprechenden Phosphat (Bd. II, 1, 414) die Formel $Na_3AsO_4,NaFl,12H_2O$; aber aus den Untersuchungen von RAMMELSBERG, THORPE, BAUMGARTEN und BAKER geht mit ziemlicher Sicherheit die obige Zusammensetzung hervor. Vgl. BAKER a. a. O.

B. $NaBr,2As_2O_3$. *Natriumbromid-Arsentrioxyd.* — Aus 120 T. NaBr, 20 T. As_2O_3 und 350 ccm H_2O. Der Ueberschuß an NaBr ist nötig, da man das Salz sonst gar nicht oder mit As_2O_3 verunreinigt erhält; so haftet ihm NaBr an. — Sechsseitige, weiche Täfelchen. Wird durch h. W. zersetzt; aus der Lsg. kristallisiert As_2O_3. RÜDORFF (*Ber.* **21**, (1888) 3051).

		RÜDORFF.
NaBr	20.6	20.7
As_2O_3	79.4	79.6
$NaBr,2As_2O_3$	100.0	100.3

C. $NaJ,2As_2O_3$. *Natriumjodid-Arsentrioxyd.* — Kristallisiert aus einer Lsg. von 60 T. NaJ und 25 T. As_2O_3 in 500 T. H_2O. Auch aus Natriumarsenit und NaJ zu erhalten, aber unrein. — Sechsseitige Täfelchen. — Wird durch h. W. zers.; aus der h. Lsg. kristallisiert beim Erkalten As_2O_3. Fügt man

zu der h. Lsg. 2 % $NaHCO_3$, so kristallisiert neben As_2O_3 auch $NaJ,2As_2O_3$ aus, bei 4 % nur das letztere. Rüdorff (*Ber.* **21**, (1888) 3052).

		Rüdorff.
NaJ	27.45	28.52
As_2O_3	72.55	70.70
$NaJ,2As_2O_3$	100.00	99.22

Den Kristallen haftet NaJ an, da dieses im Ueberschuß in der Lsg. vorhanden ist. Rüdorff.

VIII. Natrium, Arsen und Kohlenstoff. A. *Natriumtartrarsenit.* $Na(AsO)H_4C_4O_6$. Wie das analoge NH_4-Salz (S. 513). Mitscherlich. — Man löst die ber. Menge feingepulvertes As_2O_3 in einer sd. Lsg. von $NaH_5C_4O_6$, kocht noch 15 Minuten, filtriert, dampft auf ein geringes Vol. ein und läßt kristallisieren. Die Mutterlauge liefert auf Zusatz von A. weitere Mengen der Kristalle. — Feine Nadeln; aus W. oder A. von 50 % umkristallisierbar, aus ersterem in wohlausgebildeten Aggregaten von Nadeln oder Prismen, aus letzterem in farblosen Platten kristallisierend. — Verliert das Kristallwasser bei 105°, sowie im Vakuum über H_2SO_4. In fester Form ziemlich beständig, unzersetzt stundenlang auf 200° erhitzbar. Von süßem, nicht unangenehmem Geschmack, sehr giftig. Ll. in W., unl. in A., die wss. Lsg. reagiert sauer und zersetzt Na_2CO_3 unter Aufbrausen, wobei As_2O_3 ausfällt und $Na_2H_4C_4O_6$ in Lsg. bleibt. Dieselbe Zers. findet auch beim Versetzen der wss. Lsg. mit NaOH statt. SS. zersetzen unter Abscheidung von As_2O_3. Gibt Ndd. mit Schwermetallsalzen, die jedoch meist Gemische von As_2O_3 mit Schwermetalltartrat sind; mit Erdalkalisalzen entstehen die Erdalkalitartrarsenite. Henderson u. Ewing (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 104).

Drehungsvermögen der wss. Lsg., Flüssigkeitssäule 235 mm:

v	2	4	8	16	32
α	+26°56′	10°55′	3°51′	1°10′	0°28′

v = Anzahl von Lit., in denen 1 Mol.-Gew. gelöst ist. α = Ablenkungswinkel für Na-Licht. Hädrich (*Z. physik. Chem.* **12** (1893) 494).

		Henderson u. Ewing.
	berechnet.	gefunden.
As	24.43	24.72
H_2O	14.66	14.78

B. *Natriumtartrarsenat.* $Na(AsO_2)H_4C_4O_6,xH_2O$(?). — Darst. und Eigenschaften wie die des analogen K-Salzes. Henderson u. Ewing. (Vgl. S. 526.)

IX. Kaliumnatriumarsenate. A. $KNaHAsO_4,7H_2O$. — Man neutralisiert KH_2AsO_4 mit Na_2CO_3. — Isomorph mit $KNaHPO_4,7H_2O$ und $Na_2HAsO_4,7H_2O$ (II, 1, 512 u. III, 1, 533). Mitscherlich. — Enthält 8 Mol. H_2O Mitscherlich (*Ann. Chim.* **19**, (1821) 350), 9 Mol. Kotschubey (*J. prakt. Chem.* **49**, (1850) 182), 7 Mol. Schiff (*Ann.* **112**, (1859) 92). Wegen des Isomorphismus mit den genannten Salzen ist wohl die letztere Zahl als die richtige anzusehen. — D. 1.884. Verwittert nicht an der Luft. Schiff.

		Mitscherlich.
K_2O	14.35	
Na_2O	9.46	56.12
As_2O_5	35.05	
$15H_2O$	41.14	43.88
$KNaHAsO_4,7H_2O$	100.00	100.00

B. $K_3Na_3H_6(AsO_4)_4,9H_2O$. (Vgl. III, 2, 461). — Wie das Na-NH_4-Salz (III, 2, 536). — Kleine, monokline Pyramiden. Filhol u. Senderens (*Compt. rend.* **95**, (1882) 343).

X. Kaliumnatriumsulfarsenat. — Durch Vermischen der wss. Lsgg. beider Salze und Verdampfen zur Kristallisation. Wasserhelle oder blaßgelbe, vierseitige Tafeln. Berzelius.

Arsen und Baryum.

Uebersicht: I. *Baryumarsenid,* S. 550. — II. *Baryum, Arsen und Sauerstoff.* A. Baryumarsenite, S. 550. — B. Baryumarsenate, S. 551. — III. *Ammoniumbaryumarsenat,* S. 554. — IV. *Baryum, Arsen und Schwefel.* A. Baryumsulfarsenite, S. 554. — B. Baryumarsenate, S. 555. — C. Baryumorthosulfarsenat -pyrosulfarsenit, S. 556. — D. Baryumoxysulfarsenit, S. 556. — E. Baryumsulfoxyarsenate, S. 556. — V. *Baryum, Arsen und Halogene,* S. 557. — VI. *Baryumtartrarsenit,* S. 558. — VII. *Baryum, Arsen und Alkalimetalle,* S. 558.

I. Baryumarsenid. Ba_3As_2. — Entsteht im Gemisch mit Arsenit beim Erhitzen von BaO in AsH_3. SOUBEIRAN (*Ann. Chim. Phys.* [2] **43**, (1830) 412). — Man erhitzt, wie bei Ca_3As_2 beschrieben (vgl. S. 565), ein Gemisch von 70 T. $Ba_3(AsO_4)_2$ und 10 T. Petroleumkoks im elektrischen Ofen. — Etwas tiefer gefärbt als die analoge Sr- und Ca-Verb., u. Mk. jedoch von gleichem Aussehen. Scheint leichter schmelzbar zu sein und gibt eine kompaktere Masse. D.[15] 4.1. Chemische Eigenschaften wie die der Sr- und Ca-Verb., reagiert jedoch leichter. Brennt schon in der Kälte in Fl, Cl und sogar in Br, auf letzterem unter drehender Bewegung. In O brennt es bei 300°, in S unterhalb Dunkelrotglut. LEBEAU (*Ann. Chim. Phys.* [7] **25**, (1902) 480; *Compt. rend.* **129**, (1899) 47; *Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 933).

		LEBEAU. Mittel.
Ba	73.27	72.84
As	26.73	26.31
Ba_3As_2	100.00	99.15

II. Baryum, Arsen und Sauerstoff. A. *Baryumarsenite.* a) *Baryumorthoarsenite.* α) $Ba_3(AsO_3)_2$. (*Tribaryumorthoarsenit*). — Wird durch K_3AsO_3 aus Lsgg. von $BaCl_2$ als weißer Nd. gefällt. Mit k. W. zu waschen. — Weißes, amorphes Pulver; wl. in k., leichter in h. W. und in verd. SS. — Setzt sich mit K_2SO_4 zu K_3AsO_3 um. STAVENHAGEN (*J. prakt. Chem.* **51**, (1891) 17).

		STAVENHAGEN.
3BaO	69.87	69.87
As_2O_3	30.13	29.89
$Ba_3(AsO_3)_2$	100.00	99.76

β) $BaH_4(AsO_3)_2,34H_2O$. (*Monobaryumorthoarsenit*). — Entsteht stets statt der Verb. b) nach STEIN's Methode, auch bei Ueberschuß von As_2O_3 oder $Ba(OH)_2$, ferner durch Fällung einer ammoniakal. Lsg. von As_2O_3 mit $BaCl_2$ (vgl. c), BLOXAM), auch bei Ueberschuß von $BaCl_2$. — Weiße, voluminöse M.; ziemlich lösl. in W., in h. leichter als in k. Unl. in A. Verliert an der Luft sehr leicht W., wird durch das CO_2 der Luft leicht zersetzt. Die wss. Lsg. reagiert schwach alkal., beim Durchleiten von Luft fällt $BaCO_3$ aus. Bildet nach dem Trocknen bei 100° ein weißes, in W. unl. Pulver, das sich bei 150° gelb, bei höherer Temp. unter Zers. dunkler färbt. PERPER (*Inaug. Diss., Bern* (1894)).

		PERPER.	
BaO	15.31	15.38	15.30
As_2O_3	19.82	20.34	20.42
H_2O	64.87	64.28	64.28
$BaH_4(AsO_3)_2,34H_2O$	100.00	100.00	100.00

Außer diesen gibt PERPER noch viele Analysen, bei welchen der W.-Gehalt zwischen 33 und 36 Mol. schwankt.

b) $Ba_2As_2O_5$ *mit* H_2O. (*Baryumpyroarsenit*). — 1. Man setzt zu einer wss. Lsg. von As_2O_3 so lange Barytwasser, bis kein Nd. mehr entsteht. STEIN (*Ann.* **75**, (1850) 220), STAVENHAGEN. Die Fällung findet nur in ver-

hältnismäßig konz. Lsgg. statt. GMELIN. — 2. Man fällt eine Lsg. von $BaCl_2$ mit $K_4As_2O_5$. FILHOL (*J. Pharm. Chim.* **14**, 331, 401). PERPER erhielt statt dieser Verb. stets das Salz a, β). — Enthält über H_2SO_4 getrocknet 4 Mol., STEIN, 8 Mol., STAVENHAGEN; bei 100° getrocknet 2 Mol. Wasser. STEIN, STAVENHAGEN. Bei stärkerem Erhitzen sublimiert As und Baryumarsenat bleibt zurück. STEIN. In W. wenig lösl., etwas in verd. Alkohol. STEIN, FILHOL.

			STEIN.
2BaO	306.8	53.15	53.35
As_2O_3	198	34.35	34.57
$4H_2O$	72	12.50	12.08
$Ba_2As_2O_5,4H_2O$	576.8	100.00	100.00

		STAVENHAGEN.
2BaO	56.66	56.52
As_2O_3	36.66	36.24
$2H_2O$	6.67	6.47
$Ba_2As_2O_5,2H_2O$	99.99	99.23

c) $Ba(AsO_2)_2$. (*Baryummetaarsenit*). — 1. Man fällt eine Lsg. von $BaCl_2$ in der Wärme mit einer ammoniakalischen Lsg. von As_2O_3, die gerade bis zur beginnenden Ausscheidung von As_2O_3 mit Essigsäure versetzt ist, wäscht den entstandenen Nd. mit W. und trocknet ihn bei 100°, STAVENHAGEN. — 2. Entsteht beim Vermischen der Lsgg. von $BaCl_2$ und $KAsO_2$ als gallertartige M. oder in dendritischen Verästelungen, aber ohne Anzeichen regelmäßiger Kristallisation. In ersterer Form in W. ll., nach dem Trocknen jedoch ein schwerlösl., weißes Pulver bildend. Aus der von der Gallerte abfiltrierten Flüssigkeit scheidet sich beim Kochen ein schweres, weißes Pulver derselben Zus. aus. FILHOL. — Weißes Pulver, in W. wenig lösl. FILHOL, STAVENHAGEN. — Durch Fällung einer Lsg. von $BaCl_2$ mit Ammoniumarsenit erhielt BLOXAM (*J. prakt. Chem.* 87, (1862) 114) gallertartige Ndd., deren Zus. nach ihm der Formel $Ba(AsO_2)_2,2H_2O$ entspricht. STAVENHAGEN konnte dies nicht bestätigen. — Ammoniumarsenit gibt mit $BaCl_2$ erst nach längerer Zeit einen Nd. H. ROSE.

		STAVENHAGEN.
BaO	43.65	43.55
As_2O_3	56.35	56.27
$Ba(AsO_2)_2$	100.00	99.82

d) $BaAs_4O_7$. — Man setzt zu einer konz. Lsg. von $Ba(NO_3)_2$ einen Ueberschuß von $K_2As_4O_7$ und wäscht den entstandenen Nd. mit verd. Alkohol. — Weißes Pulver; beim Erhitzen sublimiert As_2O_3 und Arsenat bleibt zurück. Ll. in W., weniger in Alkohol; KOH und NH_3 wirken nur wenig ein. REICHARD (*Ber.* **27**, (1894) 1033).

		REICHARD.
Ba	24.95	24.73
As	54.64	54.28
O	20.41	20.99
$BaAs_4O_7$	100.00	100.00

B. *Baryumarsenate.* — Baryumarsenate bilden sich beim Erhitzen von As_2O_3 mit $Ba(OH)_2$, wobei zugleich As sublimiert. BRAME (*Compt. rend.* **92**, (1881) 188). — Bei der Neutralisation von Arsensäure mit $Ba(OH)_2$ werden für das erste Aequivalent Basis 14, für das zweite 13.5, für das dritte 15.5, für das vierte 0.25, für das fünfte 0.50 Kal. entwickelt. Bei dieser Neutralisation zeigen Cochenille und Helianthin alkal. Rk., wenn etwas mehr $Ba(OH)_2$ zugesetzt ist, als dem Monosalz entspricht, während Phenolphtalein rot wird, wenn gerade das Dibaryumarsenat gebildet ist. BLAREZ (*Compt. rend.* **103**, (1886) 746).

a) $Ba_3(AsO_4)_2$ (*mit H_2O?*). (*Tribaryumarsenat*). — 1. Durch Digestion von b) mit wss. NH_3. BERZELIUS. Je nach der Dauer der Einw. und nach der Konzentration des NH_3 entstehen hierbei Mischungen von a) und b). SALKOWSKI (*J. prakt. Chem.* **104**, (1868) 143). — 2. Man versetzt eine Lsg. von H_3AsO_4 mit

überschüssigem Barytwasser. LAUGIER (*Ann. Chim.* **85**, (1813) 26), JOLY (*Compt. rend.* **103**, (1886) 746). — 3. Man fällt eine Lsg. von H_3AsO_4 in NH_3-Lsg. mit $BaCl_2$. FIELD (*Chem. Soc. Quart. J.* **11**, 6; *J. B.* **1858**, 175). — 4. Man löst b) in möglichst wenig verd. Mineralsäure und fällt mit NH_3. KOTSCHUBEY (*J. prakt. Chem.* **49**, (1850) 182). Der Nd. enthält bei Anwendung von HCl um so mehr $BaCl_2$, je größer der Gehalt der Lsg. an NH_4Cl ist; außerdem enthält er W., das bei 240° noch nicht entweicht. SALKOWSKI. Nach KOTSCHUBEY u. BAUMANN (*Arch. Pharm.* **36**, (1844) 299) ist der bei Ggw. von viel NH_4-Salzen sich bildende Nd. Ammoniumbaryumarsenat. Nach MITSCHERLICH erhält man ein Gemisch von a) und b). — 5. Falls b) aus $BaCl_2$ und Na_2HAsO_4 dargestellt wird, gibt dessen Waschwasser mit NH_3 einen Nd. von a). SALKOWSKI. — 6. Man fügt zu einer überschüssigen Lsg. von $BaCl_2$ tropfenweise Na_3AsO_4 und wäscht den sich rasch bildenden schweren Nd. mit k. Wasser. GRAHAM (*Pogg.* **32**, (1834) 48). Setzt man zu Na_3AsO_4 umgekehrt $BaCl_2$, so erhält man einen gallertartigen Nd., der beim Kochen feinflockig wird; da aber die Flüssigkeit alkal. reagiert, muß auch $BaHAsO_4$ niedergefallen sein. Außerdem enthält der Nd. mit niedergerissenes Na_3AsO_4. GRAHAM. Nach JOLY besteht er aus Natriumbaryumarsenat. S. III, 2, 556. — 7. BaO löst sich in einer zum Schmelzen erhitzten Mischung von wasserfreiem Na_3AsO_4 oder Na_2HAsO_4 und NaCl, bzw. KCl. (In der Mischung müssen mehr als 18 % Na_2HAsO_4, resp. mehr als 8 % Na_3AsO_4 enthalten sein, da sich sonst apatitartige Körper bilden; vgl. III, 2, 557.) Beim Behandeln der erkalteten Schmelze mit k. W. bleibt $Ba_3(AsO_4)_2$ kristallinisch zurück. LEFÈVRE (*Ann. Chim. Phys.* [6] **27**, (1889) 19). — 8. Man erhitzt As_2O_3 mit BaO_2, wobei die M. unter heftiger Rk. zusammenschmilzt und erglüht, entfernt nach dem Erkalten beigemengte schwarze Teile und kocht mit W. aus, wobei Ba_3AsO_8, vermengt mit etwas Pyroarsenat zurückbleibt. SCHAIRER (*Chem. Ztg.* **1904**, 15).

Weißes Pulver; bei 100° getrocknet fast wasserfrei, verliert den Rest bei 150°. FIELD. — Enthält nach 5) dargestellt und bei 130° getrocknet noch 3.44 bis 4.26 % Wasser. SALKOWSKI. — Nach 7) große, farblose Lamellen. LEFÈVRE; auf dem Gebläse unschmelzbar. SCHAIRER. — Zieht CO_2 aus der Luft an. GRAHAM. — Lösl. in 1818 T. kalten W., in 519 T. 5 % Lsg. von NH_4Cl, in 33300 T. NH_3-haltigem W. (10 % Ammoniakflüssigkeit, D. 0.88, enthaltend). FIELD. — Ll. in kalter HCl, HNO_3, auch in Essigsäure und Weinsäure. ANTHON.

	Ber. von LEFÈVRE.	LAUGIER. Geglüht.	BERZELIUS. Geglüht.	GRAHAM. Geglüht.	LEFÈVRE. Nach 7).	SALKOWSKI. Nach 5). geglüht.
3BaO	66.57	65.7	66.56	67.94	66.45	66.27
As_2O_5	33.43	34.3	33.44	32 06	33.30	
$Ba_3(AsO_4)_2$	100.00	100.0	100.00	100.00	99.75	

b) $BaHAsO_4,H_2O$. (*Dibaryumarsenat*). — 1. Man fällt $BaCl_2$ in wss. Lsg. durch Na_2HAsO_4; der durch die ersten Tropfen entstehende Nd. löst sich wieder auf, und erst bei weiterem Zusatz entsteht ein schwerer kristallinischer Nd. BERZELIUS. Fügt man umgekehrt $BaCl_2$ zu Na_2HAsO_4, so erhält man nach BERZELIUS und MITSCHERLICH eine Mischung von a) und b); nach SALKOWSKI entsteht sowohl bei Ueberschuß von $BaCl_2$ als von Na_2HAsO_4 das Dibaryumarsenat. — Der Uebergang des zuerst gallertartigen Nd. in die kristallinische Form ist mit Wärmeentwicklung verbunden: Na_2HAsO_4 (1 Mol. = 6 Liter) + $BaCl_2$ (1 Mol. = 2 Liter) bei 10.9°: gallertartiger Niederschlag (1 Min.) —0.1 Kal. Kristallisation (3 Min.) +0.6 Kal. JOLY (*Compt. rend.* **103**, (1886) 1197). — 2. Man fällt ein Ba-Salz durch eine [illegible] H_3AsO_4 neutralisierte Lsg. von Na_2HAsO_4 oder $(NH_4)_2HAsO_4$. [illegible] — 3. Durch [illegible]ropfenweisen Zusatz einer Lsg. von [illegible] [illegible]TSCHUBEY,

Gmelin. — $BaCl_2$ und $Ba(NO_3)_2$ werden nicht gefällt. Scheele. — 4. Man fügt Barytwasser tropfenweise zu einer Lsg. von H_3AsO_4, bis zugesetztes Phenolphtalein gerötet wird; der entstehende gallertartige Nd. wird durch Schütteln kristallinisch. Die Neutralisationswärme beträgt für die gallertartige Modifikation 27.8 Kal., für die kristallinische 28.4 Kal. Joly. — 5. Man behandelt c) mit viel W. in der Wärme. Hörmann (*Inauguraldissertation, Erlangen* 1879). — 6. Man löst BaO in wasserfreiem schmelzendem KH_2AsO_4 oder NaH_2AsO_4; die beim langsamen Erkalten der Schmelze sich ausscheidenden Kristalle gehen bei der Behandlung mit W. in wasserhaltiges Salz, $BaHAsO_4,H_2O$, über. Entfernt man aber die Alkaliarsenate mit wasserfreiem Glycerin und verdrängt man das Glycerin mit absol. A., so bleibt $Ba_2As_2O_7$ zurück. Vgl. III, 2, 557. Lefèvre (*Compt. rend.* **108**, (1889) 1058; *Ann. Chim. Phys.* [6] **27**, (1892) 17). — 7. Man mischt die Lsgg. von 100 g $BaCl_2,2H_2O$ und 128 g $Na_2HAsO_4,7H_2O$ in je 250 ccm H_2O und löst den entstandenen Nd. fast in HCl, filtriert, erhitzt auf dem Wasserbade und setzt tropfenweise 0.3 %iges NH_3 hinzu, worauf das Salz in einigen Tagen in meßbarer Form kristallisiert. De Schulten (*Bull. soc. franç. min.* **27**, (1904) 104).

Nach 1) 2) 3) 4) mehr oder weniger kleine, weiße Kristallschuppen; aus Essigsäure umkristallisiert Quadratoktaeder. Schiefer (*Z. ges. Naturw.* **23**, (1864) 363). Rhombische oder monokline Täfelchen, isomorph mit dem Phosphat. Haushofer (*Z. Kryst.* **4**, (1880) 56). Nach 6) farblose orthorhombische Prismen. Lefèvre. Nach De Schulten rhombisch. a : b : c = 0.4171 : 1 : 0.4430. Beobachtete Formen: a{100} vorherrschend, b{010}, r{101}, x{121}, y{142}. (100) : (121) = *51°31'; (121) : (12$\bar{1}$) = *71°44'; (121) : ($\bar{1}$21) = 62°32'; (100) : (101) = 43°16'. Ebene der opt. Achsen (100). — Enthält nach Berzelius, Mitscherlich 1.5 Mol. Kristallwasser, nach Kotschubey, Setterberg, Maumené (*Compt. rend.* **58**, (1864) 250), Schiefer (*Z. ges. Naturw.* **23**, (1864) 364), Hörmann, Salkowski über H_2SO_4 oder bei 100° getrocknet ein Mol., ebenso das nach 6) und 7) dargestellte, Lefèvre. Das durch Fällen von Na_2HAsO_4 durch $BaCl_2$ erhaltene verliert schon weit unter 100° Wasser. Salkowski. — Verliert bei 120 bis 130° das Kristallwasser, bei 320° das Konstitutionswasser. Hörmann. — $D.^{15}$ 3.926. De Schulten. — Swl. in W.; wl. in $BaCl_2$ und in Lsg. von Na_2HAsO_4. — L. in verd. Mineralsäuren; wird von verd. H_2SO_4, Gmelin, HNO_3, Duvillier (*Compt. rend.* **81**, (1875) 1251) zersetzt. — Wird nach Berzelius, Lefèvre durch W. in a) und c) verwandelt; Salkowski bestätigt dies nicht. Geht durch NH_3 mehr oder weniger in a) über. Mitscherlich.

Geglüht.	Ber. von Lefèvre.	Berzelius.	Salkowski. Bei Ueberschuß von Na_2HAsO_4		Salkowski. Bei Ueberschuß von $BaCl_2$	Lefèvre. Nach 6).
BaO	57.08	57.06	56.99	57.01	57.13	57.20
As_2O_5	42.92	42.94	42.18	42.84	42.69	43.01
$Ba_2As_2O_7$	100.00	100.00	99.17	99.85	99.82	100.21

	Wasserhaltig.	Berzelius.	De Schulten. Nach 7).
2BaO	51.90	50.32	51.79
As_2O_5	38.97	37.86	39.02 (Diff.
H_2O	3.05	11.82	9.19
$2H_2O$	6.08		
$BaHAsO_4,H_2O$	100.00	100.00	100.00

		Schiefer. Nach 1) aus Essigsäure kristallisiert.	Maumené. Nach 1).	Hörmann. Nach 5) über Schwefelsäure getrocknet.	Salkowski. Bei Ueberschuß von Na_2HAsO_4.	$BaCl_2$.
2BaO	51.90	51.76	51.43	51.68		
As_2O_5	38.97	38.77				
HO	3.05 }	9.47 (Diff.)	9.11		3.08	3.55
$2H_2O$	6.08 }			6.21	5.96	5.58
$BaHAs_4,H_2O$	100.00	100.00				

c) $BaH_4(AsO_4)_2,2H_2O$. (*Monobaryumarsenat*). — 1. Man fügt zu einer wss. Lsg. von H_3AsO_4 so lange Barytwasser, bis ein Nd. entstehen will. Berzelius. — 2. Man löst b) in wss. H_3AsO_4 und läßt kristallisieren. — 3. Man behandelt $BaCO_3$ mit überschüssiger Arsensäure. Hörmann. — Monokline Kristalle. a : b : c = 1.160 : 1 : 0.625; β = 108°34'. Beobachtete Formen: p {110}, q {011}, b {010}. (110) : (1̄10) = *95°24'; (010) : (011) = *58°; (110) : (011) = 55°. Zwillinge nach a. Wegen der Unvollkommenheit der Kristalle sind die Messungen nur angenähert. Schabus (*Rammelsberg, Hdbch.* 1881, I, 537). — Verliert ein Mol. W. bei 120 bis 140°, das andere bei 180 bis 230° und geht beim Glühen in Metaarsenat über. Mitscherlich. — In wenig W. schwer lösl., wird durch viel W. in b) und H_3AsO_4 gespalten. Ll. in HCl, weniger leicht in Essigsäure. Hörmann.

	Geglüht.		Mitscherlich.	Hörmann.
BaO	152.9	39.97	40.13	39.64
As_2O_5	229.6	60.03	59.87	
$BaAs_2O_6$	382.5	100.00	100.00	

III. Ammoniumbaryumarsenat. $(NH_4)BaAsO_4,0.5H_2O$. — Durch Fällen der Lsg. eines Baryumarsenats in verd. HCl mit NH_3. Lefèvre (*Ann. Chim. Phys.* [6] 27, (1892) 13). — Salkowski beobachtete hierbei die Entstehung von $Ba_3(AsO_4)_2$ (III, 2, 552). — Weißes kristallinisches Pulver. — Enthält bei 100° noch $^1/_2$ Mol. W. und löst sich dann bei etwa zehntägiger Berührung in 1391 T. W., in 18832 T. einer Mischung von 1 T. Ammoniaklsg. und 3 T. W., in 227 T. einer Lsg. von 1 T. NH_4Cl in 10 T. W., in 2169 T. einer Lsg. von 1 T. NH_4Cl in 10 T. NH_3-Lsg. und 60 T. Wasser. — Ll. in verd. HNO_3 und HCl. Lefèvre.

Durch Zusatz von NH_3 zu einer mit Arsensäure versetzten $Ba(NO_3)_2$-Lsg. erhielt Baumann (*Arch. Pharm.* 36, (1844) 299) ein Salz mit 38 % As_2O_5, 32 % BaO und 30 % NH_3 + H_2O; diese Werte entsprechen jedoch keiner einfachen Formel.

		Lefèvre. Bei 100° getrocknet.
$(NH_4)_2O$	8.58	8.62
2BaO	50.49	50.58
As_2O_5	37.95	37.68
H_2O	2.98	
$(NH_4)BaAsO_4,0.5H_2O$	100.00	

IV. Baryum, Arsen und Schwefel. A. *Baryumsulfarsenite.* a) $Ba_3(AsS_3)_2,14H_2O$ (*Baryumorthosulfarsenit*). — 1. Man sättigt eine Lsg. von $Ba(SH)_2$ mit As_2S_3, fügt die doppelte Menge $Ba(SH)_2$-Lsg. hinzu und verdunstet im Vakuum. Zuerst scheidet sich b, α, 1) aus und nach Entfernung desselben durch Filtration A, a) in Kristallen. Nilson (*J. prakt. Chem.* 14, (1876) 50). — 2. Man fällt die wss. Lsg. von b) durch Alkoh., wobei sich das Salz in Schuppen abscheidet. Berzelius. — 3. Man digeriert As_2S_3 mit überschüssigem BaS in Wasser. Berzelius. — Nach 1) schwach gelbliche, gegen die Enden schwertförmig zugespitzte, oft quer abgestumpfte, flache Prismen, die an der Luft rasch braun werden. – [illegible] in W.; erhitzt man es damit, so wird es blutrot und löst [illegible]

Scheidet sich aus der wss. Lsg. in feinen, weißen Schuppen ab, denen [illegible] on $BaSO_4$ beigemengt sind. Berzelius.

			Nilson.
3Ba	411	40.89	41.71
2As	150	14.92	
6S	192	19.11	19.58
$14H_2O$	252	25.08	
$Ba_3(AsS_3)_2,14H_2O$	1005	100.00	

b) $Ba_2As_2S_5$ (*Baryumpyrosulfarsenit*). α) *Mit 5 Mol. H_2O.* 1. *Graugrüne Modifikation.* — Scheidet sich aus einer mit As_2S_3 gesättigten Lsg. von $Ba(SH)_2$, welche man mit ebensoviel $Ba(SH)_2$ versetzt hat, beim Verdampfen im Vakuum aus; kann mit W. gewaschen werden. Ensteht auch aus der nach A, a, 1) dargestellten Flüssigkeit. Nilson. — 2. *Indigoblaue Modifikation.* — Bleibt das graugrüne Salz einige Zeit mit der Mutterlauge in Berührung, so wird es prachtvoll indigoblau und behält diese Farbe auch beim Abwaschen mit W. und beim Trocknen. — Wird beim Reiben, wie Indigo, fast metallisch kupferglänzend; luftbeständig. — Läßt man das indigoblaue Salz mit der Mutterlauge eintrocknen, so erhält man einen gelblichweißen kristallinischen Körper, der wahrscheinlich A, b, β) ist. Nilson.

			Nilson.		
			Graugrün.	Aus a, 1)	Indigoblau.
2Ba	274	40.65	40.41	41.05	40.58
2As	150	22.25	22.45		22.59
5S	160	23.74	22.65	23.07	23.21
$5H_2O$	90	13.36			
$Ba_2As_2S_5,5H_2O$	674	100.00			

β) *Mit 15 Mol. H_2O.* — Kristallisiert aus der, nach A, a, 1) bereiteten Lsg. nach dem Orthosulfarsenit A, a). Nilson. Beim Eindampfen einer Lsg., die $Ba(SH)_2$ und As_2S_3 im Verhältnis des Pyroarsenits enthält, bleibt eine gummiähnliche M. zurück, die trocken rotbraun erscheint und in W. lösl. ist. Berzelius. — Große, monokline, gelbliche, quergestreifte, diamantglänzende Prismen mit Hemidoma und Basis; luftbeständig; wl. in k. W.; wird beim Erhitzen damit rot. Nilson.

			Nilson.
2Ba	274	32.10	31.44
2As	150	17.56	17.73
5S	160	18.73	18.70
$15H_2O$	270	31.61	
$Ba_2As_2S_5,15H_2O$	854	100.00	

c) $Ba(AsS_2)_2,2H_2O$ (*Baryummetasulfarsenit*). — Dampft man die durch Sättigung einer Lsg. von $Ba(SH)_2$ mit As_2S_3 erhaltene gelbe Lsg. an der Luft ein, so hinterbleibt eine dunkelrotbraune, glänzende M., von c); gibt ein gelbes Pulver. — In W. nur unvollständig lösl. — Dampft man die Lsg. dagegen im Vakuum ein, so bleibt eine dunkelgrüne, amorphe M. zurück, die ein grünes Pulver gibt. Nilson.

			Nilson. Das rotbraune Salz über H_2SO_4 getr.	
BaS	169	37.47	37.81	37.66
As_2S_3	246	54.54	53.55	54.03
H_2O	36	7.99	8.64	8.31
$Ba(AsS_2)_2,2H_2O$	451	100.00	100.00	100.00

d) $BaAs_{12}S_{19}$. — Bleibt nach mehrstündigem Erhitzen von c) mit HCl zurück. Nilson.

			Nilson.
BaS	169	10.27	9.64
As_2S_3	1476	89.73	90.36
$BaAs_{12}S_{19}$	1645	100.00	100.00

B. *Baryumsulfarsenate.* a) $Ba_3(AsS_4)_2$ (*Baryumorthosulfarsenat*). — 1. Erhitzt man b) in einer Retorte bis zum Glühen, so sublimieren S und As_2S_3 und es bleibt eine geschmolzene, nach dem Erkalten braun gefärbte M. zurück, bei deren Behandlung mit W. ein brauner Körper ungelöst bleibt, während die Lsg. zu kristallinischem citronengelbem

Salz eintrocknet. — 2. Man vermischt b) mit einer Lsg. von BaS und bringt die Mischung im Vakuum über H_2SO_4 zum Gefrieren. Beläßt man sie im Vakuum bis zur Verdunstung des Eises, so bleibt a) in lockeren, durchsichtigen, nicht kristallinischen Schuppen zurück. — 3. Alkohol fällt aus der wss. Lsg. von b) eine weiße, käsige, in W. ll. M., die wahrscheinlich wasserhaltiges Sulfarsenat ist. Berzelius.

b) $Ba_2As_2S_7$? (*Baryumpyrosulfarsenat?*). — Die wss. Lsg. trocknet zu einer rissigen, citronengelben M. ein, welche, wenn alles W. verjagt ist, an der Luft unter Aufschwellen und Zerfallen wieder W. anzieht, und welche in W. in jedem Verhältnis lösl. ist. Berzelius.

c) $Ba(AsS_3)_2$ (*Baryummetasulfarsenat*). — Bleibt bei Zusatz von Alkohol zu b) in der Lsg.; diese zersetzt sich beim Abdampfen. Berzelius.

C. $Ba_3(AsS_4)_2,Ba_2As_2S_5,8H_2O$. *Baryumorthosulfarsenat-pyrosulfarsenit.* — 1. Nachdem sich aus einer mit As_2S_3 gesättigten Lsg. von $Ba(SH)_2$, der man ebensoviel des letzteren hinzugefügt hat, als sie schon enthält, A, b, α) und β). und D) ausgeschieden haben, kristallisiert C) aus. Nilson. — 2. Bei der Sättigung einer konz. Lsg. von $Ba(SH)_2$ mit As_2S_5 scheidet es sich neben S in Kristallen aus, man kristallisiert es aus heißem W. um. — Große, gelbliche, diamantglänzende, längsgestreifte Prismen. — Wahrscheinlich monoklin und isomorph mit $Ba_2As_2S_5,15H_2O$. — Swl. in k., leichter in warmem W. ohne Zers. Nilson.

			Nilson. Nach 1)	Nilson. Nach 2)
5Ba	684	44.33	43.55	43.61
4As	300	19.42		19.47
13S	416	26.92	27.04	27.07
$8H_2O$	144	9.33		
$Ba_5As_4S_{13},8H_2O$	1543	100.00		

Die bei der Behandlung des Salzes mit HNO_3 direkt erhaltene Baryumsulfatmenge verhält sich zu der aus der Lsg. gefällten wie 5 : 8, woraus obige Formel abgeleitet ist. Nilson.

D. $Ba_5As_4O_2S_9,6H_2O$. *Baryumoxysulfarsenit.* — Bildet sich aus der Lsg., aus welcher sich das indigoblaue Salz A, b, α, 2) ausgeschieden hatte, beim Kochen: zuerst entstehen geringe Mengen eines roten Körpers, der abfiltriert wird, worauf bei fortgesetztem Kochen gelbe, mikroskopische strahlig zusammengewachsene Nädelchen von A) auftreten. — Swl. in W., anscheinend luftbeständig. — Für die Verb. gibt Nilson eine komplizierte Konstitutionsformel, nach welcher sie als Derivat einer sulfurierten tetraarsenigen Säure betrachtet werden kann. Nilson (*J. prakt. Chem.* **14**, (1876) 48; **16**, (1877) 93).

			Nilson.
5Ba	685	48.49	48.17
4As	300	21.22	20.01
9S	288	20.39	21.61
2O	32	2.27	
$6H_2O$	108	7.63	
$Ba_5As_4O_2S_9,6H_2O$	1413	100.00	

E. *Baryumsulfoxyarsenate.* a) $Ba_3(AsO_2S_2)_2$ *mit* 4 *oder* 6 *Mol.* H_2O. (*Baryumdisulfoxyarsenat*). — 1. Wird aus der Lsg. des Na-Salzes (III, 2, 510) durch $BaCl_2$ als weißer, kristallinischer Nd. gefällt. Enthält über H_2SO_4 getrocknet 4 Mol. Wasser. — 2. Scheidet sich beim Kochen von Na_3AsS_4 mit Barytwasser als weißes Kristallpulver aus; enthält lufttrocken 6 Mol. Wasser. Preis. — 3. Durch Fällen der Lsg. des analogen K-Salzes mit $BaCl_2$ erhielten Weinland u. Rumpf (*Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 63) das Salz mit etwas höherem Wassergehalt. Vgl. S. 519. (S 14.43%; Ba 46.12%).

b) *Baryummonosulfoxyarsenate.* α) $Ba_3(AsO_3S)_2,6H_2O$. (*Tribaryummonosulfoxyarsenat*). — 1. Durch Eintröpfeln einer Lsg. von KH_2AsO_3S in eine Lsg. von $Ba(OH)_2$. Mc. Cay (*Chem. Ztg.* **1896**, Nr. 75). — 2. Man versetzt eine mäßig verd., erwärmte Lsg. von $Na_3AsO_3S,12H_2O$ mit überschüssigem $BaCl_2$ und läßt den entstehenden Nd. zwölf Stunden in der Fällungs-

flüssigkeit stehen, wobei er schön kristallinisch wird; unter anderen Versuchsbedingungen entstehen Na-Ba-Doppelsalze, vgl. S. 558. PREIS; WEINLAND u. RUMPF (*Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 54). — 3. Vgl. bei $Na_3AsO_3S, 12H_2O$, Darst. 6) und 7) (III, 2, 541). — Farbloses, kristallinisches Pulver. PREIS.

	Lufttrocken, berechn.	WEINLAND u. RUMPF. Gefunden.	
Ba	49.45	49.14	49.3
As	18.09	18.20	
H_2O	13.03	13.55	

β) $BaHAsO_3S, 10H_2O$. (*Dibaryummonosulfoxyarsenat*). — Aus einer Mischung konz. Lsgg. von $BaCl_2$ und Na_2HAsO_3S (III, 2, 542) nach einiger Zeit in farblosen, durchsichtigen Kriställchen. PREIS.

V. Baryum, Arsen und Halogene. — Beim Schmelzen von $BaFl_2$ bzw. $BaCl_2$, LECHARTIER (*Compt. rend.* **65**, (1867) 172), von Alkalimetallhalogeniden, DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [6] **8**, (1886) 502) mit Baryumarsenaten erhält man Arsensäureapatite; durch Zusatz von Alkalichloriden zu einer Schmelze von Alkaliarsenat mit BaO erhält man je nach der Menge Arsenapatit oder Arsenwagnerit. LEFÈVRE (*Compt. rend.* **108**, (1889) 1058). S. III, 2, 552.

A. $Ba_5(AsO_4)_3Fl$. *Baryumfluorarsenapatit.* — Man schmilzt ein Gemenge von $BaFl_2$ und Ammoniumarsenat in berechneter Menge bei Ggw. von überschüssigem KCl, oder man schmilzt Baryumarsenat mit KFl und überschüssigem KCl. — Beim Behandeln der Schmelze mit k. W. bleibt der Apatit in Kristallen zurück. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [6] **8**, (1886) 529).

B. $Ba_5(AsO_4)_3Cl$. *Baryumchlorarsenapatit.* — 1. Durch Schmelzen von Baryumarsenat mit $BaCl_2$. Beim Behandeln der Schmelze mit W. bleibt der Apatit in Kristallen zurück. LECHARTIER (*Compt. rend.* **65**, (1867) 172). — 2. Durch Erhitzen von $BaCl_2$, $NH_4H_2AsO_4$ und NH_4Cl im Rohr auf 150 bis 180°. WEINSCHENK (*Z. Kryst.* **17**, 486; *C.-B.* **1890**, II, 405). — Fügt man bei der Darstellung von $Ba_2As_2O_7$ durch Schmelzen von NaH_2AsO_4 mit BaO Natriumchlorid hinzu, so entstehen chlorhaltige Prodd., wenn die Menge des Arsenats unter 60% fällt (vgl. III, 2, 552), und ebenso bei der Darst. des Orthoarsenats aus Na_2HAsO_4 und BaO durch Zusatz von NaCl, wenn die Menge des Arsenats weniger als 18% beträgt. LEFÈVRE.

C. *Baryumbromid-Arsentrioxyd.* — Aus der h. bereiteten Lsg. der Komponenten scheidet sich beim Erkalten anfangs As_2O_3 ab, sodann eine weiße, undeutlich kristallinische Verb. von $BaBr_2$ mit As_2O_3, welche aber nicht rein zu erhalten war, da sie durch Waschen mit W. zers. wird. GRUHL (*Dissert. München*, **1897**).

Löst man As_2O_3 in einer sd. Lsg. von $BaCl_2$, so scheidet sich das Chlorid und die Säure beim Erkalten getrennt wieder aus. GRUHL.

D. $Ba_5(AsO_4)_3Br$. *Baryumbromarsenapatit.* — Durch Zusammenschmelzen von Baryumarsenat mit $BaBr_2$. Lange, feine, durchsichtige Nadeln. Lösl. in verd. HNO_3 und in HCl. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [6] **8**, (1886) 522).

		DITTE.
$3BaO,As_2O_5$	87.24	87.41
$BaBr_2$	12.76	12.59
$Ba_5(AsO_4)_3Br$	100.00	100.00

E. $BaJ_2,3As_2O_3,8H_2O$. — Kristallisiert aus einer h. Lsg. von As_2O_3 in überschüssigem wss. BaJ_2. Weißes, mikrokristallinisches Pulver; wl. in W., wird davon beim Erhitzen zersetzt. GRUHL.

		GRUHL.
Ba	12.14	12.60
As_2O_3	52.62	51.05
J	22.47	23.33
H_2O	12.77	13.02 (Diff.)
$BaJ_2,3As_2O_3,8H_2O$	100.00	100.00

F. $Ba_5(AsO_4)_3J$. *Baryumjodarsenapatit.* — Man schmilzt ungefähr gleiche Teile von BaJ_2 und NaJ während einer Stunde mit wenig Ammoniumarsenat und läßt sehr langsam erkalten. — Bei der Behandlung der

Schmelze mit W. bleibt F) in Form farbloser, durchsichtiger, sechsseitiger Prismen, die von ebensolchen Pyramiden begrenzt sind, zurück. Lösl. in verd. HNO_3 und HCl. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [6] **8**, (1886) 529).

		DITTE.
$3BaO,As_2O_5$	84.10	83.72
BaS_2	15.90	16.28
$Ba_5(AsO_4)_3J$	100.00	100.00

VI. Baryumtartrarsenit. $Ba(AsO.H_4C_4O_6)_2,H_2O$. — Fällt beim Vermischen konz. Lsgg. von $BaCl_2$ und des analogen Na-Salzes (vgl. S. 549) als wohlcharakterisierter, schwerer, weißer kristallinischer Nd. aus. Bei langsamem Kristallisieren aus verdünnteren Lsgg. feine, glänzende Nadeln. Nur wenig in h. W. l.; daraus nicht gut umkristallisierbar, da es mit W. teilweise unter Abscheidung von As_2O_3 zersetzt wird. HENDERSON u. EWING (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 105).

	Berechnet.	HENDERSON u. EWING. Gefunden.
Ba	21.64	21.55
As	23.69	23.00
H_2O	2.84	3.16

VII. Baryum, Arsen und Alkalimetalle. A. *Kaliumverbindungen.* a) *Kaliumbaryumarsenat.* $KBaAsO_4$. — Entsteht beim Schmelzen von wenig BaO mit $K_4As_2O_7$ und KCl; beträgt die Menge des Arsenats nicht mehr 20% der Mischung, so erhält man chlorhaltige Prodd. (vgl. unter V, a). — Kleine, durchsichtige, farblose Prismen. Wird von k. W. oberflächlich zersetzt. Ll. in verd. Säuren. LEFÈVRE (*Ann. Chim. Phys.* [6] **27**, (1892) 18).

		LEFÈVRE.
K_2O	14.92	14.54
2BaO	48.57	48.49
As_2O_5	36.51	36.08
$KBaAsO_4$	100.00	99.11

b) *Kaliumbaryumtrisulfoxyarsenat.* $KBaAsOS_3,7H_2O$. — Eine Lsg. von 3 g $K_3AsOS_3,7H_2O$ (vgl. S. 519) in 40 ccm frisch ausgekochtem und abgekühltem W. wird mit einer 10%igen Lsg. von $BaCl_2$ versetzt und einige Stunden lang im Eisschrank stehen gelassen. — Kleine, dicke, schwach gelbe Kristalle. Mc. CAY u. FOSTER (*Z. anorg. Chem.* **41**, (1904) 469).

		Mc. CAY u. FOSTER.
K	7.99	8.03
Ba	28.05	28.07
As	15.31	15.00
S	19.63	18.76
O	3.19	
H_2O	25.83	25.60
$KBaAsOS_3,7H_2O$	100.00	

B. *Natriumverbindungen.* a) *Natriumbaryumarsenat.* $NaBaAsO_4,9H_2O$. — Aus Na_3AsO_4 und $BaCl_2$ (je 1 Mol.) in verd. Lsg.; vgl. das Sr-Salz (III, 2, 564). Es entsteht zunächst kein Nd.; nach einiger Zeit scheidet sich das Salz kristallinisch aus. — Kleine, kubische Kristalle. JOLY (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1702). Vgl. S. 552.

b) *Natriumbaryummonosulfoxyarsenat.* $NaBaAsO_3S,9H_2O$. — Aus Na_3AsO_3S und $BaCl_2$. Mc. CAY (*Chem. Ztg.* **20**, (1896) 722). Man versetzt eine heiße, sehr verd. Lsg. von CO_2-freiem Na_3AsO_3S in ausgekochtem W. mit verd. $BaCl_2$ so lange der entstehende Nd. noch gerade verschwindet und läßt langsam erkalten; im Verlauf von 24 Stunden scheiden sich kleine, farblose Kriställchen aus, u. Mk. würfelähnlich, teils mit treppenförmigen Vertiefungen wie NaCl. WEINLAND u. RUMPF (*Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 55).

		WEINLAND u. RUMPF.
Na	4.82	4.70
Ba	28.72	28.38
As	15.72	16.19
S	6.71	6.69
O	10.07	10.33 (Diff.)
H_2O	33.96	33.71
$NaBaAsO_3S,9H_2O$	100.00	100.00

Enthält nach MC. CAY nur 8.5 Mol. H_2O.

c) $Na_2Ba_7As_5O_7S_{14},12H_2O$. (?) — Eine Lsg. von Na_3AsOS_3 (oder von $NaSrAsOS_3,10H_2O$) wird mit $BaCl_2$ versetzt, der entstehende, seidenglänzende Nd. mit W. und A. gewaschen und bei Zimmertemp. getrocknet. Verändert sich durch Auswaschen nicht; auch die Menge des angewandten $BaCl_2$ ist ohne Einfluß auf die Zusammens. Rein weiß, schön kristallinisch, sehr beständig. — Gibt alle Rkk. der H_3AsOS_3, obgleich seine Formel dieser Säure nicht und überhaupt keiner der bekannten Verbb. entspricht. Kann aber kaum mit Rücksicht auf die konstanten Analysenwerte ein Gemenge sein, ist jedoch seiner Natur nach noch zweifelhaft. — Der Körper enthält mehr O und S als der Formel eines Sulfoxyarsenats entsprechen würde. MC. CAY u. FOSTER (*Z. anorg. Chem.* **41**, (1904) 464).

		MC. CAY u. FOSTER. Mittel von 7 übereinstimmenden Analysen.
Na	2.13	2.03
Ba	44.53	44.18
As	17.36	17.43
S	20.78	20.92
O	5.19	5.47
H_2O	10.01	9.97
$Na_2Ba_7As_5O_7S_{14},12H_2O$	100.00	100.00

d) *Natriumbaryummonoselentrioxyarsenat.* $NaBaAsO_3Se,9H_2O$. — Aus Na_3AsO_3Se und $BaCl_2$ wie das analoge Sulfosalz (vgl. unter b, α) jedoch auch bei Ueberschuß von $BaCl_2$. In letzterem Falle vierseitige, prismatische Kristalle von steiler, pyramidaler Begrenzung. WEINLAND u. RUMPF (*Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 56).

		WEINLAND u. RUMPF. 1.	2.
Na	4.39	4.48	
Ba	26.14	25.90	25.87
As	14.31	13.61	13.85
Se	15.07	15.23	15.81
O	9.17		
H_2O	30.92		
$NaBaAsO_3Se,9H_2O$	100.00		

1. Bei Ueberschuß von Na_3AsO_3Se; 2. bei Ueberschuß von $BaCl_2$.

Arsen und Strontium.

Uebersicht: I. *Strontiumarsenid*, S. 559. — II. *Strontium, Arsen und Sauerstoff.* A. Strontiumarsenite, S. 560. — B. Strontiumarsenate, S. 560. — III. *Ammoniumstrontiumarsenat*, S. 562. — IV. *Strontium, Arsen und Schwefel.* A. Strontiumsulfarsenite, S. 562. — B. Strontiumsulfarsenate, S. 562. — C. Strontiumorthosulfarsenat -pyrosulfarsenit, S. 562. — D. Ammoniumstrontiummonosulfoxyarsenat, S. 563. — V. *Strontium, Arsen und Halogene*, S. 563. — VI. *Strontium, Arsen und Kohlenstoff*, S. 564. — VII. *Strontium, Arsen und Alkalimetalle*, S. 564.

I. Strontiumarsenid. Sr_3As_2. — Eine Mischung von 100 T. $Sr_3(AsO_4)_2$ und 18 T. Petroleumkoks wird im elektrischen Ofen erhitzt (wie bei Ca_3As_2 (S. 565) beschrieben) und ist wie dieses noch warm vor Feuchtigkeit zu schützen. — Aehnelt äußerlich der Ca-Verb. D.[15] 3.6. Leichter angreifbar als Ca_3As_2. Fl bewirkt schon in der Kälte Erglühen und Entw. weißer

Dämpfe von $AsFl_3$. Chlor greift bei 160° unter lebhafter Feuererscheinung an; Br reagiert oberhalb 200°; brennt auch in überhitztem J-Dampf. O und S-Dampf bewirken bei dunkler Rotglut lebhafte Verbrennung. Die Metalloide reagieren wie mit Ca_3As_2. C ergibt bei der Temp. des elektrischen Ofens SrC_2. LEBEAU (*Ann. Chim. Phys.* [7] **25**, (1902) 479; *Compt. rend.* **129**, (1899) 47; *Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 931).

		LEBEAU.
Sr	63.63	62.98
As	36.36	37.03
Sr_3As_2	99.99	99.01

II. Strontium, Arsen und Sauerstoff. A. *Strontiumarsenite.* — Eine gesättigte Lsg. von $Sr(OH)_2$ wird durch wss. As_2O_3 nicht gefällt, auch nicht beim Kochen. GMELIN.

a) $Sr_3(AsO_3)_2$? (*Strontiumorthoarsenit*). — Durch Fällung einer Lsg. von $SrCl_2$ mit K_3AsO_3 entsteht ein weißer, flockiger Nd. von wechselndem und etwas höherem Strontiumgehalt, als ihm nach der Formel zukommt. STAVENHAGEN (*J. prakt. Chem.* **51**, (1895) 16).

b) $Sr_2As_2O_5,2H_2O$. (*Strontiumpyroarsenit*). — Man fügt zu einer alkohol. Lsg. von $SrCl_2$ wss. As_2O_3 und wäscht den nach einiger Zeit entstehenden Nd. mit A. aus. Zusatz von NH_3 bewirkt die Fällung eines Nd. von wechselnder Zus. — Weißes, flockiges Pulver; ll. in W. und in SS. Enthält bei 100° getrocknet 2 Mol. Wasser. STAVENHAGEN.

c) $Sr_3As_4O_9$. — $K_2As_4O_7$ (III, 2, 515) fällt aus konz. Lsgg. von $Sr(NO_3)_2$ einen flockigen Nd., wobei die Flüssigkeit sauer wird: $K_2As_4O_7 + 3Sr(NO_3)_2 + 2H_2O = Sr_3As_4O_9 + 2KNO_3 + 4HNO_3$. Beim Neutralisieren des Filtrats scheidet sich dasselbe Strontiumarsenit ab. Man wäscht das Salz mit Alkohol. — Weißes Pulver, in W. zieml. ll. Verhält sich sonst wie das Ba-Salz $BaAs_4O_7$ (III, 2, 551). REICHARD (*Ber.* **27**, (1894) 1036).

		REICHARD.
Sr	37.10	37.15
As	42.49	42.31
O	20.41	20.54
$Sr_3As_4O_9$	100.00	100.00

d) $Sr(AsO_2)_2,4H_2O$. (*Strontiummetaarsenit*). — Ammoniumarsenit fällt aus Strontiumsalzen das Arsenit in weißen Flocken, deren Menge durch Alkoholzusatz vermehrt wird; beim Abdampfen seiner wss. Lsg. erhält man das Salz als ein kristallinisches Pulver. Enthält über H_2SO_4 getrocknet 4 Mol. Wasser. Verliert bei 100° ein Mol. Wasser; bei stärkerer Hitze erleidet es Zers., es bildet sich Arsenat und As wird reduziert. STEIN (*Ann.* **74**, (1850) 220). — STAVENHAGEN erhielt auf diese Weise das Salz nicht. — Kaliumarsenit fällt $SrCl_2$ erst nach einigen Tagen. H. ROSE.

			STEIN.
SrO	104	27.82	29.22
As_2O_3	198	52.94	51.45
$4H_2O$	72	19.24	19.33
$Sr(AsO_2)_2,4H_2O$	374	100.00	100.00

B. *Strontiumarsenate.* — Bei der Neutralisation von H_3AsO_4 mit $Sr(OH)_2$ werden für das erste Aeq. Base, wonach Cochenille umschlägt, 14.17, für das zweite, wonach Phenolphtaleïn rot wird, 12.33, für das dritte 3.88, für das vierte und fünfte je 1.03 Kal. entwickelt. BLAREZ (*Compt. rend.* **103**, (1886) 639).

a) $Sr_3(AsO_4)_2$. (*Tristrontiumarsenat*). — 1. Wird aus der Lsg. von b) in SS. durch NH_3 gefällt. KOTSCHUBEY (*J. prakt. Chem.* **49**, (1850) 182). — 2. Man fällt Arsensäure mit $Sr(OH)_2$ und wäscht mit W. bis zum Verschwinden der alkal. Reaktion. BLAREZ (*Compt. rend.* **103**, (1886) 639). — 3. Man löst SrO bis zur Sättigung in schmelzendem Na_3AsO_4 und NaCl (gleiche Teile), läßt langsam erkalten und befreit das kristallinische Salz mit W. von den Natriumarsenaten. Vgl auch b). LEFÈVRE (*Ann. Chim. Phys.* [6] **27**, (1892) 21). — Nach 1) weißes Pulver, nach 2) lange, durchsichtige,

farblose, orthorhombische Prismen. Wird von h. W. nicht zersetzt. Ll. in verd. Säuren. Lefèvre.

			Lefèvre.
3SrO	309.9	57.45	57.78
As_2O_5	229.6	42.55	42.43
$Sr_3(AsO_4)_2$	539.5	100.00	100.21

b) $SrHAsO_4$ *wasserfrei oder mit 1 Mol. H_2O.* (*Distrontiumarsenat*). — 1. Beim Vermischen einer Lsg. von $SrCl_2$ mit einer solchen von Na_2HAsO_4 entsteht ein Nd. von $NaSrAsO_4$; beim Erwärmen des schwach sauren Filtrats auf 60°, Joly, 75°, Salkowski, fällt weißes, rasch kristallinisch werdendes $SrHAsO_4$ aus. Salkowski (*J. prakt. Chem.* **104**, (1868) 148), Joly (*Compt. rend.* **104**, (1887) 905). — Man behandelt c) mit viel h. Wasser. Hörmann (*Inaug.-Diss., Erlangen* **1879**). — 3. Man vermischt Lsgg. von $SrCl_2$ und Na_2HAsO_4 (dieses etwas im Ueberschuß), verdampft zur Trockne und wäscht den Rückstand mit k. W. aus; so dargestellt ist das Salz nicht rein, es enthält etwas Na und zu viel Sr. Salkowski. — 4. Durch Fällen einer Lsg. von $SrCl_2$ mit $(NH_4)_2HAsO_4$ erhält man gleichfalls einen Körper, der zu reich an Sr ist. Salkowski. — 5. Beim Behandeln der Schmelze von SrO mit KH_2AsO_4 mit Glycerin und dann mit A. erhält man $Sr_2As_2O_7$ in farblosen, orthorhombischen Lamellen. Mit $SrH_4(AsO_4)_2$ erhält man je nach der Menge des SrO entweder b) oder a) und b) zugleich. Vgl. III, 2, 563. Lefèvre (*Ann. Chim. Phys.* [6] **27**, (1892) 20). — 6. Zur Darst. meßbarer Kristalle löst man 10 g $SrCl_2,6H_2O$ in 150 ccm W. und 117 g $Na_2HAsO_4,7H_2O$ in 350 ccm W. und löst den durch Mischung entstandenen Nd. in der Hitze in konz. HCl, worauf man NH_3 hinzusetzt, bis eine bleibende Fällung entsteht. Hierauf filtriert man, erhitzt auf 90° und fügt tropfenweise NH_3 von 0.3 % hinzu, worauf das Salz innerhalb eines Tages wasserfrei auskristallisiert (*Strontiumarsenmonetit*). Bringt man die Mutterlauge bei gewöhnl. Temp. in eine NH_3-haltige Atmosphäre, so kristallisiert das Salz mit 1 Mol. H_2O (*Strontiumarsenhaidingerit*). de Schulten (*Bull. soc. franç. min.* **27**, (1904) 106 u. 117). — Triklin; a : b : c = 0.6466 : 1 : 0.8346; $\alpha = 92°4'$; $\beta = 86°32'$; $\gamma = 90°46'$. Beobachtete Formen: c{001}, a{100}, r{101}, r'{$\bar{1}$01}, y{$\bar{1}$21}, q{011}; prismatisch nach der der b-Achse parallelen Zone. (10$\bar{1}$) : (12$\bar{1}$) = *47°43'; (001) : ($\bar{1}$01) = *52°36'; (001) : (101) = *51°49'; (001) : ($\bar{1}$21) = 66°49'; (011) : (101) = *61°5'. de Schulten. — $SrCl_2$ wird durch Arsensäure nicht gefällt.

Nach 1) weißes Pulver, nach 2) Prismen. Hörmann. Kristallisiert aus der Lsg. in Essigsäure mit 1 Mol. W. in schiefen, fast rechtwinkligen Plättchen. Schiefer (*Z. ges. Naturw.* **23**, 364). D.[15] des nach 6) erhaltenen Monetits: 4.035; des nach 6) erhaltenen Haidingerits: 3.306. de Schulten. — Ist bei 130° getrocknet frei von Kristallwasser, Salkowski, und geht bei 360° in $Sr_2As_2O_7$ über. Hörmann. — In W. schwer lösl., leicht in Mineralsäuren. Das $Sr_2As_2O_7$ wird durch k. W. in das Salz mit 1 Mol. W. übergeführt. Lefèvre.

Geglüht.		Salkowski. Nach 1).	Lefèvre. Nach 5).	Hörmann. Nach 2).
2SrO	47.37	47.22	47.72	46.98
As_2O_5	52.63	51.33	52.58	
$Sr_2As_2O_7$	100.00	98.55	100.30	

			Salkowski. Nach 1).	Hörmann. Nach 2).	de Schulten. Nach 6).
2SrO	206.6	45.49			45.30
As_2O_5	229.6	50.55			50.76 (Diff.)
H_2O	17.96	3.96	4.98	4.10	3.94
$SrHAsO_4$	454.1	100.00			100.00

	Berechnet de Schulten.	Schiefer. Aus Essigsäure umkrist.	de Schulten. Nach 6).
SrO	42.18	42.06	41.96
As_2O_5 (Diff.)	46.82	46.77	47.09
H_2O	11.00	11.17	10.95
$SrHAsO_4,H_2O$	100.00	100.00	100.00

c) $SrH_4(AsO_4)_2,2H_2O$. (*Monostrontiumarsenat*). — Aus $SrCO_3$ und überschüssiger Arsensäure. HÖRMANN. — Grobkörnige Kristalle. — Verliert bei 240° bis 250° sein Kristallwasser und geht beim Glühen in $Sr(AsO_3)_2$ über. In W. teilweise lösl. Gefunden im Glührückstand 26.04 % Sr (ber. für $Sr(AsO_3)_2$ 26.32 %); im über H_2SO_4 getrockneten Salz 8.81 % H_2O, 21.46 % Sr (ber. für $SrH_4(AsO_4)_4,2H_2O$: 8.87 % H_2O, 21.57 % Sr). HÖRMANN.

III. Ammoniumstrontiumarsenat. $(NH_4)SrAsO_4,0.5H_2O$. — Bildet sich wie das Ba-Salz (III, 2, 554). — Weißes, kristallinisches Pulver. — 1 T. der Verb. mit 1/2 Mol. W. löst sich bei etwa zehntägiger Berührung in 3229 T. W., in 11586 T. verd. NH_3, in 199 T. einer Lsg. von 1 T. NH_4Cl in 7 T. W. und in 1519 T. einer Lsg. von 1 T. NH_4Cl in 10 T. NH_3 und 60 T. Wasser. LEFÈVRE (*Ann. Chim. Phys.* [6] 27, (1892) 13).

Durch Fällen einer Mischung von $Sr(NO_3)_2$ und H_3AsO_4 mit NH_3 erhielt BAUMANN (*Arch. Pharm.* **36**, (1844) 299) einen weißen kristallinischen Nd. mit 38.7 % As_2O_5, 21.3 % SrO und 40 % NH_3+H_2O; diese Werte entsprechen keiner einfachen Zusammensetzung.

		LEFÈVRE. Bei 100° getr.
$(NH_4)_2O$	10.25	10.42
2SrO	40.86	40.98
As_2O_5	45.36	45.28
H_2O	3.56	
$NH_4SrAsO_4,0.5H_2O$	100.00	

IV. Strontium, Arsen und Schwefel. A. *Strontiumsulfarsenite.* a) $Sr_2As_2S_5,15H_2O$ (*Strontiumpyrosulfarsenit*). — Kristallisiert aus einer Lsg. von As_2S_3 und $Sr(SH)_2$ im Verhältnis von 1 : 1 oder 2 : 3 beim Verdunsten im Vakuum. — Große, gelbe Kristalle vom Aussehen des Ba-Salzes (III, 2, 555). NILSON (*J. prakt. Chem.* **14**, (1876) 50).

			NILSON. 1.	2.
2Sr	175	23.18	22.97	23.69
2As	150	19.86	20.01	19.78
5S	160	21.19	21.20	21.30
$15H_2O$	270	35.77		
$Sr_2As_2S_5,15H_2O$	755	100.00		

b) $Sr(AsS_2)_2,2.5H_2O$ (*Strontiummetasulfarsenit*). — Durch Verdunsten einer mit As_2S_3 gesättigten Lsg. von $Sr(SH)_2$ über H_2SO_4 erhält man eine glänzende, orangegelbe M., die in W. nicht vollständig lösl. ist. HCl zerlegt vollständig. NILSON.

			NILSON.
SrS	119.5	29.11	29.12
As_2S_3	246.0	59.93	59.89
H_2O	45.0	10.96	10.99
$Sr(AsS_2)_2,2.5H_2O$	410.5	100.00	100.00

B. *Strontiumsulfarsenate.* — a) $Sr_3(AsS_4)_2$ (*Tristrontiumorthosulfarsenat*). — Durch Fällung von b) mit Alkohol. Der Nd. stellt bald einen Sirup, bald ein weißes Pulver dar, je nachdem es mehr oder weniger von b) frei ist. — Ll. in Wasser. BERZELIUS.

b) *Strontiumpyrosulfarsenat.* — Wie die Ba-Verb. (III, 2, 556). BERZELIUS.

C. $Sr_3(AsS_4)_2,Sr_2As_2S_5,8H_2O$. *Strontiumorthosulfarsenat-pyrosulfarsenit.* — Beim Sättigen von $Sr(SH)_2$ mit As_2S_5 erhält man, während sich S ausscheidet, eine gelbe Lsg., die im Vakuum allmählich zu einer gelben, strahlig kristallinischen M. erstarrt. — Ll. in Wasser. NILSON.

			NILSON.
5Sr	437.5	33.72	33.34
4As	300	23.12	22.91
13S	416	32.06	32.53
$8H_2O$	144	11.10	10.55
$Sr_5As_4S_{13},8H_2O$	1297.5	100.00	100.00

Verhält sich bei der Zers. mit HNO_3 wie Ba-Salz (III, 2, 556).

D. *Ammoniumstrontiummonosulfoxyarsenat.* $(NH_4)SrAsO_3S,xH_2O$. — 5 g As_2S_5 werden in 20 ccm stärkster NH_3-Lsg. gelöst, die filtrierte Lsg. verdünnt, mit $SrCl_2$ versetzt und zwölf Stunden stehen gelassen. Der rein weiße Nd. wird abfiltriert, mit NH_3-haltigem W. ausgewaschen und möglichst schnell zwischen Papier getrocknet, da er sich an der Luft unter NH_3-Verlust zersetzt. — Schön kristallinisch, wird durch Verlust von NH_3 gelb, bei Ggw. von NH_3 wieder weiß. Mc. Cay (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 463).

		Mc. Cay.
NH_4	3.78	3.60
Sr	18.36	18.78
As	15.75	16.08
O	10.06	
S	6.72	6.88
H_2O	45.33	
$(NH_4)SrAsO_3S,12H_2O$	100.00	

Das Salz war wahrscheinlich noch nicht völlig trocken, enthält also jedenfalls weniger als 12 Mol. H_2O. Mc. Cay.

V. Strontium, Arsen und Halogene. A. $Sr_5(AsO_4)_3Fl$. *Strontiumfluorarsenapatit.* — Man schmilzt 2 T. $SrFl_2$ mit 3 T. Ammoniumarsenat bei Ggw. von überschüssigem KCl. — Feine, hexagonale Nadeln. Ditte (*Ann. Chim. Phys.* [6] 8, (1886) 530).

		Ditte.
$3SrO,As_2O_5$	92.80	93.08
$SrFl_2$	7.20	6.92
$Sr_5(AsO_4)_3Fl$	100.00	100.00

B. $Sr_5(AsO_4)_3Cl$. *Strontiumchlorarsenapatit.* — Man schmilzt Ammoniumarsenat mit einem Ueberschuß von $SrCl_2$. — Hexagonale Kristalle. Lechartier (*Compt. rend.* **65**, (1867) 172). Beim Zusammenschmelzen von SrO mit NaH_2AsO_4 und NaCl erhält man chlorhaltige Arsenate, wenn die Menge des Arsenats unter 70 % sinkt; im andern Fall bildet sich Sr_2AsO_7 (III, 2, 561). Lefèvre (*Compt. rend.* **108**, (1899) 1058).

C. *Strontiumbromid-Arsentrioxyd.* — Ebensowenig rein darstellbar wie die Ba-Verb. (S. 557). — Von gleichen Eigenschaften wie diese. Enthielt As_2O_3 und $SrBr_2$ im Verhältnis 2 : 7. Gruhl (*Inaug. Dissert. München* **1897**).

D. $Sr_5(AsO_4)_3Br$. *Strontiumbromarsenapatit.* — Man schmilzt $SrBr_2$ mit einer Mischung von NaBr und wenig Ammoniumarsenat bei möglichst niedriger Temp. — Stark lichtbrechende, sehr glänzende Prismen. Ditte.

		Ditte.
$3SrO,As_2O_5$	86.62	86.77
$SrBr_2$	13.38	13.23
$Sr_5(AsO_4)_3Br$	100.00	100.00

E. $SrJ_2,3As_2O_3,12H_2O$. *Strontiumjodid-Arsentrioxyd.* — Darst. und Eigenschaften analog wie die der Ba-Verbindung (S. 557). Gruhl.

		Gruhl.
Sr	7.60	7.56
J	22.03	21.91
As_2O_3	51.59	53.64
H_2O	18.78	16.89 (Diff.)
$SrJ_2,3As_2O_3,12H_2O$	100.00	100.00

F. $Sr_5(AsO_4)_3J$. *Strontiumjodarsenapatit.* — Man schmilzt ein Gemenge von SrJ_2, NaJ (von diesem nicht mehr als die Hälfte des SrJ_2) und wenig Ammoniumarsenat während kurzer Zeit. — Feine, weiße Nadeln. Ditte.

		Ditte.
$3SrO,As_2O_5$	82.62	83.46
SrJ_2	17.38	16.54
$Sr_5(AsO_4)_3J$	100[illegible]	

VI. Strontium, Arsen und Kohlenstoff. A. *Strontiumtartrarsenit.* $Sr(AsO.H_4C_4O_6)_2,H_2O$. — Wird dargestellt wie das analoge Ba-Salz (S. 558), fällt jedoch, da leichter lösl., nur aus konz. Lsg. aus. — Dünne, durchsichtige Kristalle, weniger beständig als das Ba-Salz. (Ber. 25.70% As; gef. 25.23% As.) HENDERSON u. EWING (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 105).

B. *Strontiumtartrarsenit-Ammoniumnitrat.* $2[Sr(AsO.H_4C_4O_6)_2], NH_4NO_3, 12H_2O$. — Kristallisiert aus Lsgg. von Ammoniumtartrarsenit mit $Sr(NO_3)_2$ in großen glänzenden Säulen des 2-gliedrigen Systems, zuweilen hemiëdrisch. MARIGNAC (*Ann. Min.* [5] **15**, 280; *J. B.* **1859**, 288).

	Kristalle.		MARIGNAC.
$(NH_4)_2O$	26	1.82	
4SrO	207	14.51	15.46
$4As_2O_3$	396	27.75	27.72
N_2O_5	54	3.78	
$4H_4C_4O_5$	528	37.00	
$24H_2O$	216	15.14	14.84
$2[Sr(AsO.H_4C_4O_6)_2],NH_4NO_3,12H_2O$	1427	100.00	

VII. Strontium, Arsen und Alkalimetalle. A. *Kaliumstrontiumarsenat.* $KSrAsO_4$. — Bildet sich beim Zusammenschmelzen von wenig SrO mit K_2HAsO_4 oder K_3AsO_4 bei Ggw. von KCl. Bei Anwendung von K_2HAsO_4 müssen davon mehr als 30%, bei K_3AsO_4 mehr als 15% in der Mischung enthalten sein, da sich sonst chlorhaltige Körper bilden. — Kleine, durchsichtige, farblose Prismen, isomorph mit der Ba-Verb. (III, 2, 558). LEFÈVRE (*Ann. Chim. Phys.* [6] **27**, (1892) 18).

		LEFÈVRE.
K_2O	17.71	17.70
2SrO	38.98	38.82
As_2O_5	43.31	43.15
$KSrAsO_4$	100.00	99.67

B. *Natriumstrontiumarsenat.* $NaSrAsO_4$ *wasserfrei, sowie mit* 1 *oder* 9 *Mol.* H_2O. — 1. Fällt beim Vermischen der Lsgg. von $SrCl_2$ und Na_2HAsO_4 — gleichgültig, welches im Ueberschuß ist — als kristallinischer Nd. aus, während die Reaktionsflüssigkeit schwach sauer wird: $3Na_2HAsO_4 + 2SrCl_2 = 2NaSrAsO_4 + NaH_2AsO_4 + 3NaCl + HCl$. SALKOWSKI (*J. prakt. Chem.* **104**, (1868) 148), JOLY (*Compt. rend.* **104**, (1887) 905). Enthält so 1 Mol. Kristallwasser. SALKOWSKI. — 2. Mischt man eine Lsg. von 1 Mol. Na_2HAsO_4 in sechs Lit. mit einer solchen von 1 Mol. $SrCl_2$ in zwei Lit. W., so kristallisiert allmählich ein Salz mit 9 Mol. W. (an der Luft getrocknet) aus. JOLY. In Berührung mit der sauren Mutterlauge wird das Salz (im Gegensatz zum Phosphat) nicht verändert. JOLY. Diese gibt auf Zusatz von NH_3, SALKOWSKI, NaOH, JOLY, einen Nd. desselben Salzes. — Beim Erwärmen der Mutterlauge fällt $SrHAsO_4$ aus. — 3. Beim Schmelzen von wenig SrO mit Na_2HAsO_4 und NaCl entsteht das Salz wasserfrei. LEFÈVRE. Fällt die Menge des Arsenats unter 28%, so bilden sich chlorhaltige Produkte. — Nach 1) kristallinisches, weißes Pulver, nach 2) große, würfelförmige Kristalle, JOLY, regulär tetartoedrisch, DUFET (*Z. Kryst.* **18**, (1891) 443), nach 3) farblose, durchsichtige, farnkrautblätterartig vereinigte Kristalle. LEFÈVRE. — Das Monohydrat verliert bei 100 bis 130° nur wenig, bei höherer Temp. sämtliches Wasser. SALKOWSKI. — Durch Behandeln mit sd. W. wird es teilweise in $Sr(AsO_4)_2$ verwandelt. SALKOWSKI. — Wird von h. W. nicht verändert. LEFÈVRE.

		SALKOWSKI. Bei Ueberschuß von Na_2HAsO_4.	SALKOWSKI. Bei Ueberschuß von $SrCl_2$.	LEFÈVRE. Nach 3).
Na_2O	12.43	12.77		
2SrO	41.48	41.74	41.42	41.70
As_2O_5	46.09	45.88	46.25	45.91
$NaSrAsO_4$	100.00	100.39		

		Salkowski. Wie oben.	
$NaSrAsO_4$	93.27		
H_2O	6.73	7.14	6.44
$NaSrAsO_4,H_2O$	100.00		

C. *Natriumstrontiumtrisulfoxyarsenat.* $NaSrAsOS_3,10H_2O$. — Es wird eine Lsg. aus MgO und As_2S_5 dargestellt (wie bei Na_3AsOS_3, Darst. 1) angegeben), mit NaOH in die Na-Verbindung übergeführt, daraus mit $SrCl_2$ Monosulfoxyarsensäure gefällt und das Filtrat mit mehr $SrCl_2$ und Alkoh. versetzt und abgekühlt. Dabei fällt die Verb. als weißes kristallisiertes Salz aus, das zuerst mit W., dann mit A. gewaschen und bei 18° zwischen Papier rasch getrocknet wird. — Färbt sich an der Luft schon nach 20 Minuten strohgelb; dann sofort im geschlossenen Gefäß auf Eis aufbewahrt, wird es nach einigen Tagen wieder weiß. Mc. Cay u. Foster (*Z. anorg. Chem.* **41**, (1904) 462).

		Mc. Cay u. Foster.
Na	4.82	5.10
Sr	18.37	18.37
As	15.69	15.65
O	3.31	4.02 (Diff.)
S	20.12	19.76
H_2O	37.69	37.10
$NaSrAsOS_3,10H_2O$	100.00	100.00

Arsen und Calcium.

Uebersicht: I. *Calciumarsenid*, S. 565. — II. *Calcium, Arsen und Sauerstoff.* A. Calciumarsenite, S. 566. — B. Calciumarsenate, S. 568. — III. *Ammoniumcalciumarsenat*, S. 570. — IV. *Calcium, Arsen und Schwefel.* A. Calciumsulfarsenite, S. 571. — B. Calciumsulfarsenate, S. 573. — C. Calciumtrisulfoxyarsenat, S. 573. — V. *Calcium, Arsen und Halogene*, S. 573. — VI. *Calciumtartrarsenit*, S. 574. — VII. *Calcium, Arsen und Alkalimetalle*, S. 575.

I. Calciumarsenid. Ca_3As_2. — Läßt sich durch Einw. von As-Dämpfen auf CaO im H-Strom nicht gewinnen. Soubeiran (*Ann. Chim. Phys.* [2] **43**, (1830) 412). — 1. Durch Einw. von As-Dämpfen auf metallisches Calcium. Moissan (*Compt. rend.* **127**, (1898) 584). — Man setzt Ca bei dunkler Rotglut im Vakuum der Einw. von As-Dämpfen aus. Das Ca verbrennt dabei mit schönem Glanz. Lebeau (*Ann. Chim. Phys.* [7] **25**, (1902) 470; *Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 769; *Compt. rend.* **128**, (1899) 95). — 2. Eine innige Mischung von 100 T. im Perrot-Ofen getrocknetem $Ca_3(AsO_4)_2$ mit 30 T. Petroleumkoks wird mit Terpentinöl zu genügender Konsistenz angerieben, darauf calciniert und im Kohletiegel im elektrischen Ofen zwei bis drei Minuten lang mit 950 bis 1000 Amp. und 45 Volt erhitzt. Hierauf wird der Tiegel zur Vermeidung von Oxydation rasch mit Kohlenpulver bedeckt und die Substanz noch warm in wohlverschlossene Flaschen oder Einschlußröhren gefüllt. Die so erhaltene geschmolzene M. ist mit etwas CaC_2 und Graphit verunreinigt. Lebeau. — 3. Flüssiger AsH_3 reagiert langsam aber vollständig mit Ca und bildet ein rötlichbraunes Additionsprodukt von AsH_3 und Ca_3As_2, welches im Vakuum oder bei Erhöhung der Temp. AsH_3 verliert und sich dunkler färbt. Lebeau. — 4. Man verdichtet NH_3 in einem U-Rohr über metallischem Calcium, so daß sich das letztere auflöst, kühlt dann mit CO_2 und Ae. auf —80° und leitet AsH_3 ein, worauf sich die blaue Lsg. entfärbt und die Farbe des K_2CrO_4 annimmt; hierbei setzt sich ein hellgelber Nd. ab, der wahrscheinlich Ca_3As_2, AsH_3 und NH_3 enthält. Erhitzt man denselben nämlich im Va-

kuum auf 150°, so gibt er braunes Ca_3As_2. LEBEAU. — Nach 2) geschmolzene M. von kristallinischem Bruch. Zeigt gepulvert u. Mk. durchsichtige, rotbraune Bruchstücke. — Nach 1) durchscheinend und von metallischem Glanz, von der Form der angewandten Calciumstücke, ein Zeichen, daß die Sbst. noch nicht geschmolzen war. Der metallische Glanz rührt wahrscheinlich von beigemengten As-Teilchen her; gepulvert erscheint die Subst. der nach 2) dargestellten gleich. Ritzt Kalkspath, aber nicht Glas; $D.^{15}$ 2.5. — Wird von Fl in der Kälte, von Cl bei 200° unter Feuererscheinung, von Br und J gleichfalls unter Rotglut angegriffen. Es bilden sich hierbei die entsprechenden Halogenverbb. — Verändert sich in H nicht und gibt bei 700 bis 800° kein Hydrid. Auch in Luft und trockenem O ändert es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht; beim Erhitzen oxydiert es sich erst langsam, brennt dann, besonders in reinem O, mit ziemlich lebhaftem Glanz und bildet $Ca_3(AsO_4)_2$; bei ungenügendem Zutritt von O sublimiert dagegen As_2O_3 und sogar As fort. — S reagiert bei dunkler Rotglut und gibt ein Doppelsulfid. — B und C sind bei 100° ohne Einw.; bei der Temp. des elektrischen Ofens bildet C jedoch CaC_2, wobei sich das As vollkommen verflüchtigen kann. — W. gibt mit dem nach 1) dargestellten Prod. AsH_3, welcher mit 7 bis 8 % H verunreinigt ist, und scheidet braunes flockiges As aus; es ist dies jedoch nur eine sekundäre, durch die starke Wärmeentw. hervorgerufene Zers. des AsH_3, denn das nach den anderen Methoden gewonnene Ca_3As_2 gibt reinen AsH_3 und $Ca(OH)_2$. Die Feuchtigkeit der Luft wirkt gleichfalls zersetzend. — H_2S und gasförmige Halogenwasserstoffsäuren reagieren bei Rotglut, wobei As_2O_3 sublimiert und das entsprechende Ca-Salz zurückbleibt. — Oxydationsmittel zerstören es mit Leichtigkeit, besonders KNO_3, $KClO_3$ und $KMnO_4$, unter starker Licht- und Wärmeentw. — Rauch. HNO_3 greift in der Kälte nicht wesentlich an, bei gelindem Erhitzen wird die Einw. jedoch bald zu Ende geführt. — Konz. H_2SO_4 wird schon in der Kälte zu SO_2 reduziert. — HgCl und $HgCl_2$ liefern $CaCl_2$ und ein Sublimat von Hg und As. — $PbFl_2$ gibt $AsFl_3$ und einen grauen Rückstand, der Pb und Ca zum Teil als Fluoride enthält. — Alkalihalogenide werden bei 100° noch nicht reduziert. LEBEAU.

		LEBEAU.			
		Nach 1). Mittel.	Nach 2). Mittel.	Nach 3).	Nach 4).
Ca	44.44	44.49	45.00	43.98	44.23
As	55.55	55.75	55.00	54.89	54.79
Ca_3As_2	99.99	100.24	100.00	98.87	99.02

II. Calcium, Arsen und Sauerstoff. A. *Calciumarsenite.* a) *Calciumorthoarsenite.* α) $Ca_3(AsO_3)_2$. (*Tricalciumorthoarsenit*). — 1. Man versetzt eine Lsg. von As_2O_3 in der Siedehitze mit überschüssigem Kalkwasser. KÜHN (*Arch. Pharm.* [2] **69**, (1852) 276), STAVENHAGEN (*J. prakt. Chem.* **51**, (1895) 13). — Kalkwasser gibt mit überschüssigem As_2O_3 keinen Nd. KÜHN. — 2. Wird aus einprozentiger Lsg. von $CaCl_2$ durch K_3AsO_3 gefällt. STAVENHAGEN. — Weißes Pulver. Swl. in W., ll. in verd. SS. Geht bei Rotglut unter Arsenabscheidung in $Ca_3(AsO_4)_2$ über. STAVENHAGEN.

		STAVENHAGEN.
3CaO	45.88	45.75
As_2O_3	54.12	53.93
$Ca_3(AsO_3)_2$	100.00	99.69

β) $CaH_4(AsO_3)_2,xH_2O$. (*Monocalciumarsenit*). — Entsteht, gleichgültig ob eine ammoniakal. Lsg. von As_2O_3 mit überschüssigem Kalkwasser versetzt, oder ob NH_4AsO_2 im Ueberschuß angewendet, oder ob $CaCl_2$ statt $Ca(OH)_2$ oder As_2O_3 statt NH_4AsO_2 benutzt wird. Der Kristallwassergehalt variiert je nach der Darst. zwischen 5 und 11 Mol. — Von den

zahlreichen Darst.-Weisen sind folgende die empfehlenswertesten: 1. Man vermischt die stark verd. wss. Lsg. von $CaCl_2$ mit einer verd. Lsg. von As_2O_3 in NH_3, filtriert etwa ausgeschiedenes $CaCO_3$ ab, fällt mit starkem A., koliert durch Leinen, preßt zwischen Filtrierpapier ab und wäscht kurz mit verd. Alkohol. — 2. Ziemlich konz. Lsg. von $CaCl_2$ in W. und As_2O_3 in NH_3 werden vermischt, filtriert und bis zum Rande in ein luftdicht verschließbares Gefäß gebracht. Nach 48 Stunden ist die Abscheidung beendet. — Schneeweiße, voluminöse (nach 2) gallertartige) M., ziemlich lösl. in W., unl. in abs. A. Reagiert schwach alkalisch, wird durch CO_2 zers.; beim Erhitzen färbt sie sich unter Zers. gelb. PERPER (*Dissertation, Bern* **1894**).

		PERPER.			PERPER.	
CaO	11.47	11.40	CaO	11.73	14.51	14.56
As_2O_3	40.57	40.54	As_2O_3	52.10	51.53	51.87
$13H_2O$	47.95	48.06	$7H_2O$	33.17	33.96	33.57
$CaH_4(AsO_3)_2,11H_2O$	99.99	100.00	$CaH_4(AsO_3)_2 5H_2O$	100.00	100.00	100.00

Außerdem gibt PERPER noch eine Reihe von Analysen, bei denen der W.-Gehalt zwischen obigen Werten liegt.

b) $Ca_2As_2O_5$. (*Calciumpyroarsenit*). — Fällt beim Vermischen einer Lsg. von As_2O_3 mit überschüssigem Kalkwasser und einer solchen von Ammoniumarsenit mit $CaCl_2$ oder $CaSO_4$ in Flocken nieder. SIMON (*Pogg.* **40**, (1837) 417), STAVENHAGEN. Um das Salz rein zu erhalten, füllt man die Flasche mit der Rk.-flüssigkeit völlig mit Kalkwasser, läßt absitzen, wäscht den Nd. durch Dekantieren aus und trocknet ihn unter Abschluß von CO_2. SIMON. — STEIN (*Ann.* **74**, (1850) 220) erhielt bei der Einw. von Kalkwasser auf As_2O_3 einen Ca-reicheren Nd., woraus auf eine Beimengung von a, α) zu schließen ist. — Schweres, weißes, zusammenhängendes Pulver, enthält lufttrocken etwas mehr als 1 Mol. Wasser, SIMON (*Pogg.* **40**, (1837) 417); ist bei 105° im H-Strom getrocknet wasserfrei. STAVENHAGEN. Erleidet beim Glühen dieselbe Zers. wie a, α). Um diese gänzlich durchzuführen, muß anhaltend in offenem Tiegel geglüht werden. Zieht aus der Luft CO_2 an. Wl. in W., ein Teil etwa in 3000 bis 4000 T.; Alkalichloride vermehren ein wenig die Löslichkeit. — Ll. in verd., auch schwachen SS., wie z. B. As_2O_3, SIMON. Anorganische NH_4-Salze, sowie Ammoniumacetat und -succinat lösen das feuchte Salz schnell schon in der Kälte, das trockene beim Erwärmen unter Entw. von NH_3. GIESEKE (*Schw.* **43**, (1825) 359); WITTSTEIN; WACH (*Schw.* **59**, (1830) 272). — Alkalikarbonate bzw. Phosphate fällen das betreffende Ca-Salz. GIESEKE u. SCHWEIGGER (*Schw.* **43**, (1825) 359). Im Ammoniumkarbonat löst es sich zunächst, doch trübt sich die Lsg. bald. WITTSTEIN.

	Ber. von STAVENHAGEN.	SIMON.	STAVENHAGEN.
2CaO	36.13	37.7	36.34
As_2O_3	63.87	62.3	63.41
$Ca_2As_2O_5$	100.00	100.0	99.75

c) $Ca_3As_4O_9,xH_2O$. — 1. Bleibt zurück, wenn b) mit weniger As_2O_3 behandelt wird, als zu seiner Lsg. erforderlich ist. STEIN (*Ann.* **74**, (1850) 221). — 2. Man fügt zu einer konz. Lsg. von $CaCl_2$ eine solche von $K_2As_4O_7$ und wäscht den Nd. mit A. REICHARD. — Weißes Pulver; in W. ziemlich lösl.; verliert bei 100° 1 Mol. Wasser. STEIN. Verhält sich im übrigen wie $BaAs_4O_7$ III, 2, 551.

		REICHARD. Wie getrocknet?
Ca	21.27	21.13
As	53.18	53.22
O	25.55	25.65
$Ca_3As_4O_9$	100.00	100.00

			Stein.
3CaO	168	27.2	26.1
$2As_2O_3$	396	64.1	65.7
$3H_2O$	54	8.7	8.2
$Ca_3As_4O_9,3H_2O$	618	100.0	100.0

d) $Ca(AsO_2)_2$. (*Calciummetaarsenit*). — Man versetzt eine Lsg. von $CaCl_2$ in der Siedehitze mit einer mit As_2O_3 möglichst gesättigten Ammoniaklsg. und wäscht den entstandenen Nd. mit ammoniakhaltigem W. aus. Simon, Stavenhagen (vgl. jedoch a, β)). — Durch Fällung mit Kaliumarseniten entstehen keine Arsenite einfacher Zusammens. Filhol. — Weißes, amorphes Pulver; enthält lufttrocken $^1/_2$ Mol. Wasser. Simon; ist bei 100° getrocknet wasserfrei. Stavenhagen; verliert beim heftigen Glühen an der Luft über 22% As; in W. etwas lösl. Simon.

	Berechn. von Stavenhagen.	Simon.	Stavenhagen.
CaO	22.04	21.47	22.02
As_2O_3	77.96	78.53	77.73
$Ca(AsO_2)_2$	100.00	100.00	99.75

e) *Saure Arsenite.* — Entstehen: 1. Beim Auflösen von a), b), c) oder d) in As_2O_3. — 2. Bei der Digestion von frisch gefälltem überschüssigem $Ca_2As_2O_5$ mit konz. Lsg. von NH_4Cl; verdampft man das Filtrat, so erhält man neben $CaCl_2$ ein saures Calciumarsenit. — 3. $Ca_2As_2O_5$ löst sich in Ammoniumarsenit unter Entwicklung von NH_3. Wach.

B. *Calciumarsenate.* — Calciumarsenate bilden sich beim Glühen von As_2O_3 mit CaO, wobei As sublimiert. Brame (*Compt. rend.* **92**, (1881) 180). — Vorkommen von Calciumarsenat in Quellwässern: III, 2, 413. — Bei der Neutralisation von H_3AsO_4 mit $Ca(OH)_2$ werden für das erste Aeq. Basis, wobei Cochenille alkal. Rk. zeigt, 14.5, für das zweite, wonach Phenolphtalein rot wird, 12.5, für das dritte 2.25, für das vierte 0.28, für das fünfte 0.25 Kal. entwickelt. Blarez (*Compt. rend.* **103**, (1886) 639).

a) $6CaO,As_2O_5,6H_2O$. — Entsteht nach Kotschubey (*J. prakt. Chem.* **49**, (1850) 189) aus überschüssiger verd. Lsg. von $CaCl_2$ und Na_2HAsO_4 bei längerem Stehen.

b) $Ca_3(AsO_4)_2,3H_2O$. (*Tricalciumarsenat*). — 1. Aus wss. Arsensäure und überschüssigem Kalkwasser. Blarez (*Compt. rend.* **103**, (1886) 639). Man wäscht den Nd., der zunächst etwas calciumreicher ist, mit W., bis die ablaufende Flüssigkeit neutral reagiert. — 2. Durch Versetzen einer Lsg. von $CaCl_2$ mit Na_3AsO_4. Fügt man eine unzureichende Menge Na-Salz hinzu, so ist der Nd. weniger gallertartig und reiner; fügt man dagegen zu überschüssigem Na_3AsO_4 das Ca-Salz, so ist der Nd. gallertartig, weil er etwas Natriumarsenat mitgerissen hat. Graham (*Pogg.* **32**, (1834) 49). — 3. Durch Zusatz von $CaCl_2$ zu einer ammoniakalischen Alkaliarsenatlsg; enthält so 3 Mol. Wasser. Kotschubey (*J. prakt. Chem.* **49**, (1846) 189). Field (*Chem. Soc. Quart. J.* **11**, 6; *J. B.* **1858**, 175) erhielt durch Einw. einer schwach ammoniakalischen Ammoniumarsenatlsg. auf $CaCl_2$ einen ammoniakhaltigen Nd., den er für ein Gemenge von a) mit wenig Calciumammoniumarsenat hält. — 4. Durch Behandeln von $CaCO_3$ und As_2O_3 in berechneten Mengen mit überschüssiger HNO_3 und Glühen des Rückstands. Bloxam (*Chem. N.* **54**, (1886) 193). — Weißes Pulver; wird beim Glühen nicht zersetzt, Simon; wl. in W., lösl. in HCl. — Reagiert alkalisch. Bloxam.

c) $CaHAsO_4$ *mit* H_2O. (*Dicalciumarsenat*). — Findet sich in der Natur wasserhaltig als Haidingerit und als Pharmakolith. — α) *Bildung und Darstellung.* — 1. Man setzt zu einer Lsg. von H_3AsO_4 soviel Kalkwasser, daß die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagiert. — 2. Durch Fällung von $CaCl_2$ mit Na_2HAsO_4. Setzt man so lange Na_2HAsO_4 zu $CaCl_2$, als noch ein Nd. entsteht, so erhält man ein der Formel $CaHAsO_4,H_2O$ nahezu entsprechendes Salz: es enthält etwas mehr Ca, womit die schwach saure Rk. der Reaktionsflüssigkeit übereinstimmt; Mitscherlich schloß hieraus, daß sich b) gebildet habe. Nach Salkowski, sowie Kotschubey enthält das so dargestellte $CaHAsO_4$ 1.5 Mol. W. Beim umgekehrten Verfahren der Fällung entsteht ein Na-haltiges Salz, dessen Analysenwerte zu keiner einfachen Formel führen. Salkowski. Kotschubey erhielt auf diese Weise $CaHAsO_4$ mit 1 Mol. Wasser. — 3. Durch langsame Diffusion der Lsgg. von

$Ca(NO_3)_2$ und Na_2HAsO_4 erhält man das Salz in Kristallen von der Form und Zus. des natürlichen Pharmakoliths. DUFET (*Compt. rend.* **106**, (1888) 1238). — 4. Das schwach saure Filtrat, das man durch Fällung von Na_2HAsO_4 mit $CaCl_2$ erhält, trübt sich beim Kochen, wird aber beim Erkalten wieder klar; der beim Kochen gebildete Nd. ist $CaHAsO_4$ mit 1 Mol. W., aber etwas natriumhaltig. SALKOWSKI. — 5. Man digeriert $CaCO_3$ mit Arsensäure; das bei gewöhnl. Temp. so dargestellte $CaHAsO_4$ enthält 1.5 Mol. W., das bei 70° gebildete 1 Mol. und das bei 100° entstehende ist wasserfrei. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] **61**, (1860) 419). — 6. Man zersetzt d) durch kochendes W.; so wird es wasserfrei erhalten. HÖRMANN (*Inaug.-Dissert., Erlangen* **1879**). — 7. Man verdampft $CaCl_2$ mit überschüssigem Na_2HAsO_4 und wäscht den Rückstand aus, der bei 100° getrocknet aus $CaHAsO_4$ mit weniger als 0.5 Mol. W. besteht. SALKOWSKI. — 8. Durch Schmelzen von CaO oder $CaCO_3$ mit KH_2AsO_4 erhält man $Ca_2As_2O_7$ in Kristallen; auch wenn KCl zugefügt wird, erhält man $Ca_2As_2O_7$, vorausgesetzt, daß die Menge des Arsenats 80 % der Mischung übersteigt. LEFÈVRE (*Ann. Chim. Phys.* [6] **27**, (1892) 22). — 9. Vermischt man die neutrale Lsg. von 10 g $CaCO_3$ in HCl, welche auf 200 ccm verdünnt und dann mit 25 ccm HCl, D. 1.04, versetzt ist, mit einer Lsg. von 30 g $Na_2HAsO_4,7H_2O$ in 200 ccm W., so setzt die anfangs klare Mischung in 24 Stunden meßbare Kristalle von $CaHAsO_4,2H_2O$ (Pharmakolith) ab. — 10. Löst man 70 g $CaCO_3$ in HCl, fügt eine konz. Lsg. von 218 g $Na_2HAsO_4,7H_2O$ hinzu, verdünnt auf 1 l, erhitzt im Wasserbade auf 70° und fügt konz. NH_3 hinzu, bis der Nd. fast gelöst ist, worauf man nach dem Filtrieren tropfenweise bei 50 bis 70° NH_3 von 0.6 % hinzufügt, so kristallisieren im Laufe von zehn Tagen meßbare Kristalle von $CaHAsO_4,H_2O$ (Haidingerit). DE SCHULTEN (*Bull. soc. franç. min.* **26**, (1903) 18).

β) *Eigenschaften.* — Der *Haidingerit*, $CaHAsO_4,H_2O$, TURNER, erscheint in farblosen, durchsichtigen, kleinen, kurzsäulenförmigen Kristallen des rhombischen Systems: a : b : c = 0.4273 : 1 : 0.4928. Beobachtete Formen: a {100}, b {010}, q {011}, k {012}, n {120}, r {101}, x {121}. Dicktafelig nach {010} und nach der a-Achse gestreckt. (101) : ($\bar{1}$01) = *98°9'; (011) : (0$\bar{1}$1) = *52°28'; (120) : (100) = 40°31'; (121) : (100) = 50°32'. Spaltbar nach b. DE SCHULTEN. Härte 2 bis 2.5. D. 2.8 bis 2.9. — Die Kristalle sind meist zu Drusen verwachsen. HAIDINGER (*Pogg.* **5**, (1825) 181). — Der *Pharmakolith*, $CaHAsO_4,2H_2O$, kristallisiert monoklin, HAIDINGER, isomorph mit dem Brushit, $CaHPO_4,2H_2O$. DUFET. — a : b : c = 0.6137 : 1 : 0.3622. β = 96°47'. — Beobachtete Formen: b {010}, m {110}, s {310}, n {011}, x {32$\bar{1}$}, π {11$\bar{1}$}. Langprismatisch nach der a-Achse. (010) : (011) = 70°13; (011) : (0$\bar{1}$1) = 39°34'; (010) : (110) = 58°38; (010) : 32$\bar{1}$) = 69°33'. SCHRAUF (*Z. Kryst.* **4**, (1880) 284). — Farblose, durchscheinende, kurznadelige Kristalle, die häufig zu kleinen, traubenartigen Aggregaten vereinigt sind. Spaltbar klinodiagonal, sehr vollkommen. Härte 2 bis 2.5. — D. des natürlichen 2.730, $D.^{15}$ des künstlichen 2.754. DE SCHULTEN. — Verliert bei 100° 1 Mol. Wasser. — Optische Eigenschaften des Pharmakoliths: DUFET a. a. O., des Haidingerits: DES CLOIZEAUX (*Compt. rend.* **106**, (1888) 1218). — Die Analysen von KLAPROTH u. RAMMELSBERG (*Pogg.* **62**, (1844) 150) ergaben 2½ Mol. Kristallwasser, aber aus der völligen Uebereinstimmung des Pharmakoliths mit dem von DUFET nach 3) dargestellten $CaHAsO_4$, das 2 Mol. W. enthält, sowie aus dem Isomorphismus des Pharmakoliths mit der Brushit geht hervor, daß der Pharmakolith obige Zus. besitzt; die analysierten Proben waren jedenfalls verunreinigt, vielleicht mit dem wasserreicheren Wapplerit. DUFET. — Nach 1), 2), 4), 5), 6), 7) weiße, mehr oder weniger kristallinische Pulver. — Das nach 2) dargestellte $CaHAsO_4,H_2O$ verliert bei 125° den kleineren Teil, bei 160° den Rest seines Kristallwassers, ferner bei 240° den größeren Teil seines Konstitutionswassers, beim Glühen den Rest. SALKOWSKI. — Das nach 8) erhaltene wasserfreie Salz, $Ca_2As_2O_7$, bildet farblose, orthorhombische Lamellen, die durch k. W. in das Salz mit 1 Mol. W. übergeführt werden.

LEFÈVRE. — Wird durch heftiges Glühen zersetzt. Es verflüchtigen sich O und As_2O_3 und der Rückstand besteht schließlich aus CaO mit Spuren von As. LEFÈVRE. — Beim Erhitzen im H-Strom bis zur Rotglut geht As fort und CaO bleibt zurück. LEFÈVRE. — Wl. in W., ll. in HNO_3 und HCl, PFAFF (*Schw.* 45, (1825) 100), wl. in Essigsäure, SCHIEFER. Durch $(NH_4)_2C_2O_4$ entsteht CaC_2O_4. LAUGIER. Mit NH_4Cl-Lsg. entsteht in der Kälte $(NH_4)CaAsO_4$ (vgl. unter III), in der Wärme löst sich das $CaHAsO_4$ unter Entw. von NH_3. WACH.

Geglüht	Ber. von LEFÈVRE.	LAUGIER.	SALKOWSKI. Nach 2);	nach 4);	nach 7).	HÖRMANN. Nach 6).	LEFÈVRE. Nach 8).
As_2O_5	67.24	67.5	65.85	64.61	66.02		67.46
2CaO	32.76	32.5	33.89	32.69	32.50	32.52	32.50
$Ca_2As_2O_7$	100.00	100.00	99.74	97.30	98.52		99.96

	Berechnet DE SCHULTEN.	DE SCHULTEN. Nach 10).	SALKOWSKI. Nach 4).	HÖRMANN. Nach 6).	DEBRAY. Nach 5) bei 70°.
CaO	28.28	28.39		28.50	28.00
As_2O_5	58.07				
H_2O	13.65	13.71	13.63		13.40
$CaHAsO_4,H_2O$					

SALKOWSKI fand in dem nach 2) dargestellten Präparat 4.45% Konstitutionswasser, 9.38% Kristallwasser (berechn. 4.54 u. 9.08%). TURNER's Analyse des Heidingerits (*Pogg.* 5, (1825) 188) ergab 28.81% CaO, 56.87% As_2O_5 und 14.32% H_2O.

Pharmakolith		KLAPROTH.	RAMMELSBERG. (*Pogg.* 62, (1844) 150.)	DUFET. Nach 3).
2CaO	25.92	25.00	25.02	26.63
As_2O_5	53.26	50.54	51.58	52.65
$5H_2O$	20.82	24.46	23.40	20.94
$CaHAsO_4,2H_2O$	100.00	100.00	100.00	100.22

DE SCHULTENS künstlicher Pharmakolit verlor beim Entwässern 20.59 H_2O, ber. für 2 Mol. 20.83.

d) $CaH_4(AsO_4)_2,H_2O$. (*Monocalciumarsenat*). — 1. Man behandelt $CaCO_3$ mit überschüssiger wss. Arsensäure. HÖRMANN. — 2. Die Lsg. von b) und c) in wss. Arsensäure liefert beim Abdampfen kleine Kristalle. — 3. Man dampft $CaCO_3$ und As_2O_3 in berechneten Mengen oder das letztere im Ueberschuß mit HNO_3 ab, glüht den Rückstand heftig und behandelt ihn mit HCl, wobei das Metaarsenat zurückbleibt. BLOXAM (*Chem. N.* 54, (1886) 194). — Nach 1) farblose, dünne Blättchen, verliert bei 180° sein Kristallwasser und geht bei 360° in Metaarsenit über; in W. wl.; wird durch viel h. W. in b) und Arsensäure zerlegt. HÖRMANN. — Das nach 3) erhaltene Metaarsenat ist ein körniges Pulver, u. Mk. zu Gruppen vereinigte Prismen; unl. in HCl. BLOXAM.

Geglüht.		HÖRMANN.	BLOXAM. Nach 3).
CaO	19.58	19.41	19.50
As_2O_5	80.42		81.86
$Ca(AsO_3)_2$	100.00		101.36

Für die über H_2SO_4 getrocknete Verb. fand HÖRMANN bei 180° einen Verlust von 5.37% W. (ber. für 1 Mol. 5.29) und 11.50% Ca (ber. für $CaH_4(AsO_4)_2,H_2O$: 11.76% Ca).

III. Ammoniumcalciumarsenat. $(NH_4)CaAsO_4$ *mit* H_2O. *a) Bildung.* — 1. Eine Mischung verdünnter Lsgg. eines Alkaliarsenats und eines NH_4-Salzes gibt mit Kalkwasser zunächst keinen Nd., allmählich aber scheidet sich das Doppelsalz in Nadeln aus. Sind die Lsgg. konz., so fällt das Salz auf Zus. von Kalkwasser sogleich aus. — 2. Fügt man Kalkwasser zu Arsensäure bis zur starken Trübung und setzt hierauf ein NH_4-Salz zu, so tritt zunächst Klärung ein und hierauf Ausscheidung des Salzes in Kristallen. Ebenso gehen $CaHAsO_4$ und $Ca_3(AsO_4)_2$ in Berührung mit NH_4Cl-Lsg.

in das Doppelsalz über. — 3. Man setzt ammoniakalisches Ammoniumarsenat im Ueberschuß zu einer $CaCl_2$-Lsg., wobei sich aus verd. Lsgg. Kristalle ausscheiden, während konz. gefällt werden, FIELD (*Chem. Soc. Quart. J.* **11**, 6; *J. B.* **1858**, 175); oder man fügt Arsensäure zu einer ammoniakalischen Lsg. von $CaCl_2$, BLOXAM (*Chem. N.* **54**, (1886) 168), oder NH_3 zu einer Lsg. eines Calciumarsenats in verd. HCl, LEFÈVRE (*Ann. Chim. Phys.* [6] **27**, (1892) 13). Beim Versetzen eines Gemisches von $Ca(NO_3)_2$ und Arsensäure mit NH_3 erhielt BAUMANN (*Arch. Pharm.* **36**, (1844) 36) ein Salz von anderer Zus. (42.74% As_2O_5, 10.38% CaO, 47.4% NH_3 + H_2O) in rhombischen Prismen. Fügt man nur so viel NH_3 hinzu, daß ein geringer Nd. entsteht, und läßt dann absitzen, so kristallisiert aus der abgegossenen Flüssigkeit das Salz in Formen des regulären Systems (Würfel, Oktaeder, Rhombendodekaeder). BAUMANN (*Arch. Pharm.* **39**, (1844) 10). — β) *Darstellung.* — Man löst je 1 T. $(NH_4)_2HAsO_4$ und NH_4Cl in 4. T. Kalkwasser, fügt hierzu nach und nach so lange Kalkwasser, als noch Kristalle entstehen, und überläßt der weiteren Kristallisation in der Kälte. WACH (*Schw.* **59**, (1830) 265).

γ) *Eigenschaften.* — Weißes, kristallinisches Pulver oder auch sternförmig vereinigte Nadeln, sowie treppenförmig übereinandergelagerte, rhombische Tafeln. WACH, BEHRENS (*Z. anal. Chem.* **30**, (1891) 164). — Verwittert an der Luft und wird undurchsichtig, WACH; verliert im Laufe von 36 Tagen das W. vollständig bis auf 1 Mol., BLOXAM. — Enthält bei 100° getrocknet $^1/_2$ Mol. Wasser, LEFÈVRE, und wird bei 140° wasserfrei, FIELD; der Wassergehalt des bei 125° getrockneten beträgt 1 Mol., KOTSCHUBEY. — Verliert im Vakuum über H_2SO_4, sowie bei 100° NH_3, die Zus. des über H_2SO_4 im Vakuum getrockneten Salzes ist: $(NH_4)Ca_3H_2(AsO_4)_3,3H_2O$, des bei 100° getrockneten: $(NH_4)Ca_6H_5(AsO_4)_6,3H_2O$. BLOXAM (*Chem. N.* **54**, (1886) 163). — Beim Erhitzen verflüchtigen sich NH_3 und N, sowie As_2O_3, während Calciumarsenat zurückbleibt. Reagiert alkal. WACH. — 1 T. löst sich in 5000 T. W., in 240 T. 5%iger Lsg. von NH_4Cl, in 100000 T. 3.5%iger NH_3-Lsg. FIELD. — 1 T. des Salzes mit $^1/_2$ Mol. W. löst sich bei zehntägiger Berührung in 2167 Teilen W. von 15°, in 381 T. einer Lsg. von 1 T. NH_4Cl in 7 T. W., in 43478 T. einer Mischung von 1 T. NH_3-Lsg. mit 3 T. W., in 10570 T. einer Lsg. von 1 T. NH_4Cl in 10 T. NH_3 und 60 T. Wasser. LEFÈVRE. — Ll. in HCl und HNO_3, aus welchen Lsgg. NH_3 das Salz wieder ausfällt. WACH.

		WACH.	BLOXAM. Nach 3) an der Luft getrocknet.
$2NH_3$	5.59	5.35	5.28
2CaO	18.35	17.52	17.29
As_2O_5	37.71	35.83	34.92
$13H_2O$	38.35	41.15	
$(NH_4)CaAsO_4,6H_2O$	100.00	99.85	

		LEFÈVRE.		
$(NH_4)_2O$	12.62	13.11	12.81	12.56
CaO	27.18	27.23	27.48	27.08
As_2O_5	55.83	55.66	55.60	56.07
H_2O	4.37			
$(NH_4)CaAsO_4,H_2O$	100.00			

Der Wassergehalt der Verbindung ist zu hoch, doch ist aus ihrer Aehnlichkeit mit dem Ammoniummagnesiumarsenat und -phosphat zu schließen, daß sie, wie diese, nur 6 Mol. W. enthält, was auch KOTSCHUBEY (*J. prakt. Chem.* **49**, (1850) 182) fand.

IV. Calcium, Arsen und Schwefel. A. *Calciumsulfarsenite.* a) $Ca_3(AsS_3)_2$, $15H_2O$. (*Calciumorthosulfarsenit*). — 1. Digeriert man As_2S_3 mit Kalkwasser

und verdunstet das Filtrat, so bleibt eine braune M. von c) zurück, in welcher Kristalle von $Ca_3(AsS_3)_2$ eingelagert sind. BERZELIUS. Scheint schon von VOIGT u. GÖTTLING (*Taschenb.* **1781**, 49) auf diese Weise dargestellt worden zu sein. — 2. Man fügt Alkohol zu einer Lsg. von CaS in b). BERZELIUS. — Nach 1) farblose, federförmige Kristalle, nach 2) kristallinische Masse; lösl. in W. BERZELIUS.

		BERZELIUS.
3Ca	16.38	16.55
2As	20.50	19.99
6S	26.26	26.81
$15H_2O$	36.86	36.65
$Ca_3(AsS_3)_2,15H_2O$	100.00	100.00

b) $Ca_3(AsS_3)_2,4CaS,25H_2O$. (*Calciumorthosulfarsenit-Calciumsulfid*). — (Vgl. III, 2, 476). — Man verdunstet eine Lsg. von 1 Mol. As_2S_3 in 3 Mol. $Ca(SH)_2$ im Vakuum. — Lange, dünne, biegsame, vierseitige, farblose, perlmutterglänzende Prismen; luftbeständig; wl. in k. und h. W. — Wird von HCl rasch zersetzt. NILSON (*J. prakt. Chem.* **14**, (1876) 50).

			NILSON.	
CaS	504	42.00	42.12	42.04
As_2S_3	246	20.50	20.05	19.64
H_2O	450	37.50	37.83	38.32
$Ca_7As_2S_{10},25H_2O$	1200	100.00	100.00	100.00

c) $Ca_2As_2S_5$? (*Calciumpyrosulfarsenit?*) — Die braune, wie unter a, 1) beschrieben, sich bildende M. — Ll. in W. — Die wss. Lsg. nimmt As_2S_3 bei der Digestion in geringer Menge auf; verdunstet man diese Flüssigkeit, so entzieht W. dem Rückstand ein Calciumsulfarsenat. BERZELIUS.

d) $Ca(AsS_2)_2,10H_2O$. (*Calciummetasulfarsenit*). — Eine mit As_2S_3 gesättigte Lsg. von $Ca(SH)_2$ bleibt beim Verdunsten im Vakuum vollkommen klar und erstarrt schließlich zu einer Kristallmasse. Verdunstet man an der Luft, so scheidet sich ein brauner, amorpher Körper aus und eine ebenso gefärbte, glänzende M. bleibt zurück. — Lange, feine, gelbliche, seidenglänzende Prismen, die im Vakuum scharf getrocknet luftbeständig sind, werden aber, wenn sie noch etwas feucht sind, an der Luft sogleich braun. Bei der Auflösung in W. bleibt ein brauner, flockiger Körper zurück. HCl zers. bei längerem Kochen vollständig. Ist das einzige in Kristallen dargestellte Metasulfarsenit der Alkali- und Erdalkalimetalle. NILSON.

			NILSON.	
CaS	72	13.95	14.83	14.78
As_2S_3	246	47.67	46.64	47.23
H_2O	198	38.38	38.53	37.99
$Ca(AsS_2)_2,11H_2O$	516	100.00	100.00	100.00

NILSON schreibt zwar dem Salz 11 Mol. W. zu, hält aber selbst einen Gehalt von nur 10 Mol. für wahrscheinlicher, da die analysierte Probe von an der Luft braun gewordenem Salze stammte.

e) $CaAs_8S_{13},10H_2O$. — Siehe III, 2, 476. — Bleibt beim Behandeln von d) mit k. W. zurück; man wäscht mit k. Wasser. — Braunes, amorphes Pulver. Wird von HCl nicht vollständig zerlegt. NILSON.

	Ueber H_2SO_4 getr.		NILSON.
CaS	72	5.82	5.67
As_2S_3	984	79.61	78.86
H_2O	180	14.57	15.47
$CaAs_8S_{13},10H_2O$	1236	100.00	100.00

f) $Ca(As_9S_{14})_2,10H_2O$. — Wird als Rückstand bei der Einw. von kochendem W. auf d) erhalten. — Gelbes Pulver. In h. W. etwas lösl.; scheidet sich aus dieser Lsg. nach einiger Zeit wieder mit demselben Aussehen ab. HCl zerlegt nicht vollständig. NILSON.

			Nilson.
CaS	72	2.92	2.88
As_2S_3	2214	89.78	89.90
H_2O	180	7.30	7.22
$Ca(As_9S_{14})_2,10H_2O$	2466	100.00	100.00

B. *Calciumsulfarsenate.* a) $Ca_3(AsS_4)_2,20H_2O$. (*Calciumorthosulfarsenat*). — 1. Man verdampft eine Lsg. von 1 Mol. As_2S_3 in 5 Mol. $Ca(SH)_2$ an der Luft; aus der sirupdicken Flüssigkeit kristallisiert das Salz aus. Nilson. — 2. Man digeriert die wss. Lsg. von b) mit CaS und dampft das Filtrat entweder ab oder fällt es mit Alkohol. Berzelius. — Nach 1) große, hellgelbe Rhomboeder, aus W. umkristallisiert, weiße, strahlige Kristallmasse. Nilson. — Nach 2) amorph; mit A. gefällt, bald ein Pulver, bald ein Sirup, je nach dem verschiedenen Wassergehalt. Berzelius. — Ll. in Wasser, Berzelius, Nilson; unl. in Alkohol. Berzelius.

			Nilson.	
CaS	216	24.38	24.95	24.90
As_2S_5	310	34.99	33.69	34.43
H_2O	360	40.63	41.36	40.67
$Ca_3(AsS_4)_2,10H_2O$	886	100.00	100.00	100.00

b) $CaAs_2S_7$? (*Calciumpyrosulfarsenat?*) — Gleicht völlig der Ba-Verb. (III, 2, 556). — Die Lsg. trocknet zu einem klaren, schwach gefärbten Sirup ein, der endlich zu einer gelben, undurchsichtigen M. erstarrt; diese verliert bei 60° ihr W., zieht es aber aus der Luft unter Aufschwellen wieder an. — Ll. in W. und A.; die sirupdicke wss. Lsg. kristallisiert nicht und gefriert nicht bei —10°. — As_2S_5 wird von der wss. Lsg. auch beim Kochen nicht mehr aufgenommen. Berzelius.

c) $Ca_5As_4S_{15},12H_2O$. — Man verdampft eine mit As_2S_5 gesättigte Lsg. von $Ca(SH)_2$ im Vakuum; die gelbe Lsg. erstarrt schließlich zu einer ebenso gefärbten kristallinischen Masse. — Leicht und vollständig in W. lösl. Heiße HCl zersetzt vollkommen. Nilson.

			Nilson.	
CaS	360	30.10	30.76	31.14
As_2S_5	620	51.84	51.84	51.74
H_2O	216	18.06	17.40	17.12
$Ca_5As_4S_{15},12H_2O$	1196	100.00	100.00	100.00

C. *Calciumtrisulfoxyarsenat.* $Ca_3(AsOS_3)_2,20H_2O$. — Man löst 8 g $Na_3AsOS_3,11H_2O$ in 120 ccm ausgekochtem W., setzt 100 ccm einer $^1/_2$ n.-Lsg. von $CaCl_2$ hinzu und kühlt nach Vermischung mit Alkoh. mit Eiswasser. Nach einstündigem Stehen bei 0° scheiden sich Büschel von weißen, nadelförmigen Kristallen aus. Mc. Cay u. Foster (*Z. anorg. Chem.* **41**, (1904) 463).

		Mc. Cay u. Foster.
Ca	14.1	13.9
As	17.5	17.3
S	22.5	21.8
O	3.7	
H_2O	42.2	41.6
$Ca_3(AsOS_3)_2,20H_2O$	100.0	

V. Calcium, Arsen und Halogene. A. $Ca_5(AsO_4)_3Fl$. *Calciumfluorarsenapatit.* — Wie die Baryumverb. (III, 2, 557). — Durchsichtige, hexagonale Prismen von ebensolchen Pyramiden begrenzt. Ll. in verd. HNO_3 und HCl. H_2SO_4 macht HFl frei. Ditte (*Ann. Chim. Phys.* [6] **8**, (1886) 581).

		Ditte.
$3CaO,As_2O_5$	93.86	94.38
$CaFl_2$	6.14	5.62
$Ca_5(AsO_4)_3Fl$	100.00	100.00

B. Ca_2AsO_4Cl. *Calciumchlorarsenwagnerit.* — 1. Man schmilzt dieselbe Mischung wie bei c) bei möglichst niedriger Temp. Bei den zwischenliegenden Tempp. entstehen Gemenge von B) und C). Lechartier (*Compt. rend.* **65**, (1867) 172). — 2. Beim Schmelzen von C

erhält man chlorhaltige Prodd., wenn der Gehalt an Arsenat unter 80 % fällt. Vgl. III, 2, 569. LEFÈVRE (*Ann. Chim. Phys.* [6] **27**, (1892) 23).

		LECHARTIER.
CaCl	21.8	21.7
$Ca_3(AsO_4)_2$	78.2	78.3
Ca_2AsO_4Cl	100.0	100.00

C. $Ca_5(AsO_4)_3Cl$. *Calciumchlorarsenapatit.* — 1. Man schmilzt ein Gemenge von $Ca_3(AsO_4)_2$ mit $CaCl_2$ bei möglichst hoher Temp. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] **61**, (1861) 429), LECHARTIER. — 2. Man erhitzt im Rohr bei Ggw. von W. auf 250°. DEBRAY. — 3. Nach der Methode von WEINSCHENK wie die analoge Ba-Verbindung (S. 557). — Kristallisiert isomorph mit dem gewöhnlichen Apatit. D. 3.55. LECHARTIER.

		DEBRAY.	
		Bei Gegenwart von Wasser	Auf trockenem Wege
9CaO	38.61	40.9	40.6
Ca	3.06		
$3As_2O_5$	52.90		
2Cl	5.43	3.5	5.2
$Ca_5(AsO_4)_3Cl$	100.00		

		LECHARTIER.
$CaCl_2$	8.5	8.4
$Ca_3(AsO_4)_2$	91.5	91.5
$Ca_5(AsO_4)_3Cl$	100.0	99.9

D. $Ca_5(AsO_4)_3(Cl,Fl)$. *Calciumfluorchlorarsenapatit.* — Man schmilzt $Ca_3(AsO_4)_2$ mit $CaCl_2$ und $CaFl_2$. LECHARTIER.

E. $Ca_5(AsO_4)_3Br$. *Calciumbromarsenapatit.* — Man schmilzt $Ca_3(AsO_4)_2$ mit überschüssigem NaBr oder $CaBr_2$ eine Stunde lang. Glänzende, durchsichtige, hexagonale Prismen. DITTE.

		DITTE.
$3CaO,As_2O_5$	86.65	86.08
$CaBr_2$	13.35	13.92
$Ca_5(AsO_4)_3Br$	100.00	100.00

F. Ca_2AsO_4Br. *Calciumbromarsenwagnerit.* — Durch Zusammenschmelzen von $Ca_3(AsO_4)_2$ mit $CaBr_2$ in großem Ueberschuß. Wird so meist mit E) vermischt erhalten. Feine, seidenglänzende Nadeln. DITTE.

		DITTE.
$3CaO,As_2O_5$	66.55	66.88
$CaBr_2$	33.45	33.12
$Ca_2(AsO_4)Br$	100.00	100.00

G. $CaJ_2,3As_2O_3,12H_2O$. *Calciumjodid-Arsentrioxyd.* — Aus Lsgg. von As_2O_3 in solchen von CaJ_2. — Weißes, mikrokrystallinisches Pulver, wl. in W. Wird davon beim Erhitzen zers. GRUHL (*Inaug. Dissert. München* **1897**).

		GRUHL.
Ca	3.62	4.00
As_2O_3	53.81	54.33
J	22.99	22.41
H_2O	19.58	19.26 (Diff.)
$CaJ_2,3As_2O_3,12H_2O$	100.00	100.00

H. $Ca_5(AsO_4)_3J$. *Calciumjodarsenapatit.* — Man schmilzt wenig Ammoniumarsenat mit einer Mischung von CaJ_2 und NaJ. — Kristalle von der Form des Apatits. DITTE.

VI. Calciumtartrarsenit. — Scheidet sich langsam in Form federartiger Gruppen aus gemischten Lsgg. von Calciumacetat und Natriumtartrarsenit (vgl. S. 549) aus. Sehr unbeständig, zerfällt bei Gegenwart von W. meist plötzlich in Calciumtartrat und As_2O_3. HENDERSON u. EWING (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 105).

VII. Calcium, Arsen und Alkalimetalle. A. *Kaliumcalciumarsenat.* $KCaAsO_4$. — Man schmilzt wenig $CaCO_3$ mit einer Mischung von K_2HAsO_4 oder K_3AsO_4 und KCl. Sind bei Anwendung des K_2HAsO_4 weniger als 50%, bei Anwendung des K_3AsO_4 weniger als 25% Arsenat vorhanden, so bilden sich chlorhaltige Prodd. — Kleine, farblose, durchsichtige Prismen, isomorph mit der Ba- und Sr-Verbindung. LEFÈVRE (*Ann. Chim. Phys.* [6] **27**, (1892) 23).

		LEFÈVRE.
K_2O	21.57	21.32
2CaO	25.68	25.92
As_2O_5	52.75	53.25
$KCaAsO_4$	100.00	100.49

B. *Natriumcalciumarsenate.* α) $NaCaAsO_4$. — Durch Schmelzen von wenig $CaCO_3$ mit Na_2HAsO_4 oder Na_3AsO_4 und NaCl. — Farblose, durchsichtige Kristalle, isomorph mit dem Sr-Salz (III, 2, 564). LEFÈVRE.

		LEFÈVRE.
Na_2O	15.19	
2CaO	28.43	27.50
As_2O_5	56.38	56.12
$NaCaAsO_4$	100.00	

β) $Na_4Ca_4As_6O_{21}$. — Man fügt zu 20 T. bei niederer Temp. schmelzendem NaH_2AsO_4 1 T. CaO. Durch Zusatz von NaCl bilden sich, wenn die Menge des Arsenats unter 85% der Mischung fällt, chlorhaltige Körper. Große, farblose, schiefrhombische Plättchen. — Heißes W. ist ohne Einw., verd. SS. lösen rasch. LEFÈVRE.

		LEFÈVRE.
$2Na_2O$	11.96	12.25
4CaO	21.57	21.43
$3As_2O_5$	66.47	66.98
$Na_4Ca_4As_6O_{21}$	100.00	100.66

Arsen und Magnesium.

Uebersicht: I. *Magnesiumarsenid*, S. 575. — II. *Magnesium, Arsen und Sauerstoff.* A. Magnesiumarsenite, S. 575. — B. Magnesiumarsenate, S. 577. — III. *Ammoniummagnesiumarsenat*, S. 578. — IV. *Magnesium, Arsen und Schwefel.* A. Magnesiumsulfarsenite, S. 580. — B. Magnesiumsulfarsenate, S. 580. — C. Ammoniummagnesiumsulfarsenat, S. 581. — V. *Magnesium, Arsen und Halogene*, S. 581. — VI. *Magnesium, Arsen und Alkalimetalle*, S. 581. — VII. *Calciummagnesiumarsenate*, S. 583.

I. Magnesiumarsenid. — Man erhitzt ein Gemenge von Magnesiumfeile mit As im H-Strom langsam bis zur Rotglut. 3 T. Mg nehmen hierbei etwa 6.2 T. As auf, was annähernd des Formel Mg_3As_2 entspricht. — Sehr spröde, schokoladebraune M. von schwachem Metallglanz und feinkörnigem Bruch; sehr schwer schmelzbar; zerfällt an der Luft schnell zu einem braunen Pulver. PARKINSON (*J. Chem. Soc.* [2] 5, (1867) 309).

II. Magnesium, Arsen und Sauerstoff. A. *Magnesiumarsenite.* — Digeriert man wss. Lsgg. von As_2O_3 mit $Mg(OH)_2$, so wird ersteres der Flüssigkeit entzogen. FILHOL (*J. Pharm.* [3] **14**, (1848) 336) erhielt beim Kochen einen Körper mit 12 Mol. MgO auf 1 Mol. As_2O_3 (gef. 72.73% MgO, 27.27% As_2O_3; ber. 70.97% MgO, 29.03% As_2O_3); doch ist dieses Verhältnis wahrscheinlich nur zufällig. Auf dieser Rk. beruht die Anwendung des MgO bei Arsenikvergiftungen (vgl. III, 2, 472, 580). — Magnesiumarsenite bilden sich auch beim Ueberleiten von As_2O_3-Dämpfen über glühendes MgO. SIMON (*Pogg.* **40**, (1837) 436).

a) $Mg_3(AsO_3)_2$ *mit* H_2O. (*Magnesiumorthoarsenit*). — 1. Man fällt eine Lsg. von $MgCl_2$ in 50%igem A. mit einer durch Essigsäure genau neutralisierten Lsg. von K_3AsO_3. Ist die Kaliumarsenitlsg. nicht neutral, so wird $Mg(OH)_2$ mitgefällt. STAVENHAGEN (*J. prakt. Chem.* **51**, (1895) 19). — 2. Zu einer konz. Lsg. von $MgSO_4$ wird tropfenweise eine solche von

$K_2As_4O_7$ (III, 2, 515) hinzugefügt: $K_2As_4O_7 + 3MgSO_4 + 2H_2O = Mg_3(AsO_3)_2 + As_2O_3 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$. REICHARD (*Ber.* **27**, (1894) 1032). — FILHOL (*Ann.* **68**, (1848) 310) beobachtete, daß erst beim Kochen ein Nd. entsteht, und fand diesen nicht von einfacher Zus. — 3. Zu einer mit so viel NH_4Cl versetzten Lsg. von $MgSO_4$, daß NH_3 keine Fällung mehr hervorbringt, wird Ammoniumarsenit und NH_3 hinzugefügt. (As_2O_3, sowie neutrales Ammoniumarsenit bringen in Lsgg. von $MgSO_4$ erst nach einigen Tagen eine Trübung hervor.) STEIN (*Ann.* **74**, (1850) 221). — Nach STAVENHAGEN fällt bei dieser Rk. stets gleichzeitig $Mg(OH)_2$ aus; BLOXAM (*J. prakt. Chem.* **87**, (1862) 118) hat dabei die B. eines Salzes beobachtet, dem, bei 100° getrocknet, die Zus. $Mg_2As_2O_5,2H_2O$, bei 205° die Formel $MgHAsO_3$, und bei höherer Temp. die eines wasserfreien Pyroarsenits, $Mg_2As_2O_5$, zukommt. Vgl. b). (PERPER erhielt nach dieser Methode die Verb. c)). — Schneeweißes Pulver. Zerfällt beim Glühen in As und As_2O_3, die sich verflüchtigen, und in zurückbleibendes Arsenat. SIMON (*Pogg.* **40**, (1837) 417). REICHARD. Reichlich lösl. in sd. W., sowie in verd. Säuren; KOH und NH_3 wirken nur wenig ein. REICHARD. Ll. in NH_4Cl. STEIN.

	Ber. von STEIN.		STEIN. Ueber H_2SO_4 getrocknet.	STAVENHAGEN. Bei 100° im H-Strom getrocknet.
3MgO	120	37.7	37.9	37.57
As_2O_3	198	62.3	62.1	62.10
$Mg_3(AsO_3)_2$	318	100.00	100.0	99.67
REICHARD fand	Mg 22.86		As 46.94	O 30.20
und berechnete	22.64		47.16	30.20

b) $Mg_2As_2O_5,4H_2O$. (*Magnesiumpyroarsenit*). — Aus $Ba_2As_2O_5$ und $MgSO_4$ im berechneten Verhältnis. — Weißes, hygroskopisches, amorphes Pulver, schwärzt sich schon bei mäßigem Erwärmen. Ll. in W. und in SS. Die B. dieses Salzes nach der von BLOXAM unter a, 3) angegebenen Methode konnte nicht bestätigt werden. STAVENHAGEN.

			STAVENHAGEN. Ueber H_2SO getrocknet.
2MgO	80.5	22.85	22.47
As_2O_3	197.7	56.59	56.45
$4H_2O$	71.84	20.56	20.61
$Mg_2As_2O_5,4H_2O$	350.0	100.00	99.53

c) $3MgO,2As_2O_3$ *mit* H_2O. — 1. Durch Fällung von aus $MgSO_4$ bereiteter Magnesiamischung mit einer wss. Lsg. von As_2O_3, gleichgiltig ob $MgSO_4$ oder As_2O_3 im Ueberschuß ist. — 2. Nach Darst. 2) von Verb. a) (vgl. daselbst), wobei ebenfalls die angewandten Mengenverhältnisse gleichgültig sind. — 3. Verwendet man statt einer Magnesiamischung, welche $MgSO_4$ enthält, eine solche, die aus $MgCl_2$ dargestellt wurde, so fällt wss. As_2O_3 in der Kälte nicht, bei Erhitzen fällt b) mit 15 oder 18 Mol. H_2O aus. PERPER (*Inaug. Dissert., Berlin*).

		PERPER. Nach 1)		PERPER. Nach 2)	
	Lufttrocken.	Uebersch. v. As_2O	Uebersch. v. $MgSO_4$	Uebersch. v. NH_4AsO_3	Uebersch. v. $MgSO_4$
		Mittel.		Mittel.	
3MgO	21.05	21.92	20.74	20.80	20.75
$2As_2O_3$	69.47	69.44	69.27	69.37	69.24
$3H_2O$	9.49	9.54	9.99	9.83	10.00
$3MgO,2As_2O_3,3H_2O$	100.00	100.00	100.00	100.00	99.99

	Lufttrocken.	PERPER. Nach 3)		Lufttrocken.	PERPER. Nach 3)
3MgO	15.26	15.14	3MgO	14.28	14.27
$2As_2O_3$	50.38	49.83	$2As_2O_3$	47.14	46.78
$15H_2O$	34.46	35.03	$18H_2O$	38.58	38.95
$3MgO,2As_2O_3 15H_2O$	100.00	100.00	$3MgO,2As_2O_3,18H_2O$	100.00	100.00

B. *Magnesiumarsenate.* — Bei der Neutralisation von H_3AsO_4 mit $Mg(OH)_2$ werden für das erste Aeq. Base 14.87, für das zweite 11.46, für das dritte 2.03 Kal. entwickelt. Blarez (*Compt. rend.* **103**, (1886) 1133).

a) $Mg_3(AsO_4)_2$ *mit* 7, 8, 10 *und* 22 *Mol.* H_2O. (*Trimagnesiumarsenat*). — Findet sich in der Natur mit 8 Mol. H_2O als Hörnesit. — 1. Aus Na_3AsO_4 und $MgSO_4$ im berechneten Verhältnis; der entstehende amorphe Nd. wird in Berührung mit der Fällungsflüssigkeit im Laufe eines Tages kristallinisch. Das Salz enthält so dargestellt 22 Mol. Wasser. Kinkelin (*Inaug.-Diss., Erlangen* **1883**). — 2. $(NH_4)MgAsO_4$ oder $KMgAsO_4$ geht bei längerer Digestion mit W. in dieses Salz, mit 10 Mol. H_2O, über. Kinkelin. — 3. Aus NaH_2AsO_4, $MgSO_4$ und $NaHCO_3$; enthält nahe an 7 Mol. Wasser. Chevron u. Droixhe (*Bull. Acad. Belg.* **1888**, 488). — 4. Man vermischt eine Lsg. von 20 g $MgSO_4,7H_2O$ in 1 Lit. W. mit einer solchen von 16.9 g $Na_2HAsO_4,7H_2O$ und 4.5 g $NaHCO_3$ in 800 ccm. Der amorphe Nd. wird nach 24 Stunden kristallinisch und enthält, wenn bei wenigstens 20° digeriert, 8 Mol. H_2O, sonst mehr. De Schulten (*Bull. soc. franç. min.* **26** (1903) 84).

Der Hörnesit, $Mg_3(AsO_4)_2,8H_2O$, ist monoklin und wahrscheinlich isomorph mit Vivianit und Kobaltblüte. Vollkommen spaltbar nach der Klinodiagonale. D. des natürlichen 2.474, Haidinger; $D.^{15}$ des künstlichen 2.609. De Schulten. — Farblos, auch blaßrosa, perlmutterglänzend. Haidinger. Der nach 4) erhaltene ist monoklin. Nicht gut meßbar. Beobachtete Formen: b {010}, m {110}, o {$\bar{1}$11}. Sehr kleine, nach der c-Achse prismatische Kriställchen. [($\bar{1}$11) : ($\bar{1}\bar{1}$1)] : [($\bar{1}$10) : ($\bar{1}\bar{1}$0)] = 55° ca. De Schulten. — $Mg_3(AsO_4)_2,22H_2O$ bildet monokline Täfelchen, die mit dem Phosphat isomorph sind. Haushofer (*Z. Kryst.* 6, (1882) 137). $D.^{15}$ 1.788. — Enthält über H_2SO_4 getrocknet 6 Mol., bei 100° getrocknet 5 Mol. und bei 200° 1 Mol. Wasser. — Das Salz mit 22 Mol. W. verwittert langsam an der Luft. Unter W. geht es in ein Salz mit 10 Mol. W. über (Gef. 34.05, 34.17 % H_2O; berechn. 33.96 % H_2O), welches sich nicht mehr an der Luft verändert. Kinkelin.

Hörnesit	Berechnung nach De Schulten.	v. Hauer.	De Schulten.
3MgO	24.45	24.54	24.20
As_2O_5	46.45	46.33	46.70 (Diff.)
$8H_2O$	29.10	29.07	29.10
$Mg_3(AsO_4)_2,8H_2O$	100.00	99.94	100.00

		Kinkelin.
3MgO	16.09	16.06
As_2O_5	30.83	30.66
$22H_2O$	53.08	53.11
$Mg_3(AsO_4)_2,22H_2O$	100.00	99.83

b) $MgHAsO_4$ *mit* 0.5, 5, 6.5 *oder* 7 *Mol.* H_2O. (*Dimagnesiumarsenat*). — Findet sich in der Natur wasserhaltig als Rößlerit, $MgHAsO_4,0.5H_2O$. — 1. Aus Na_2HAsO_4 und $MgSO_4$. Graham (*Ann.* **29**, (1839) 24). Lsg. von Na_2HAsO_4 als solche fällt gleichzeitig a). Kinkelin. — 2. Man versetzt die Lsg. von Na_2HAsO_4 mit Essigsäure bis zur amphoteren Reaktion und fügt dann die berechnete Menge $MgSO_4$ hinzu; der zuerst amorphe Nd. wird im Laufe eines Tages kristallinisch. Kinkelin. — 3. Man erhitzt $MgCO_3$ mit überschüssiger H_3AsO_4 im Rohr auf 225°. de Schulten (*Compt. rend.* **100**, (1885) 877; *Bull. soc. franç. min.* **26**, (1903) 28). — Der Rößlerit bildet farblose dünne Blättchen. Blum. — Monoklin. a : b : c = 0.4473 : 1 : 0.2598; β = 94°26′. Beobachtete Formen: b {010}, p {110}, q {120}, o {11$\bar{1}$), ω {111}, n {131}, r {011}, s {031}. Tafelig nach b; meist fehlt die positive oder negative Pyramidenhälfte. (111) : (1$\bar{1}$1) = *24°28′; (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = *26°8′; ($\bar{1}$11) : (111) = *58°38′; (110) : (1$\bar{1}$0) = 48°4′; (011) : (0$\bar{1}$1) = 29°3′. Unvollkommen spaltbar nach ω. Ebene der opt. Achsen senkrecht b. Haushoı

7, (1882) 257). — Enthält nach GRAHAM, KINKELIN 7 Mol. W., nach KOTSCHUBEY (*J. prakt. Chem.* **49**, (1850) 182) 6.5 Mol. — Das aus einer Lsg. des Glührückstandes von $(NH_4)MgAsO_4$ in Essigsäure auskristallisierte Salz enthält nach SCHIEFER (*Z. ges. Naturw.* **23**, 363; *J. B.* **1864**, 237) 5 Mol. W.; KINKELIN erhielt auch aus Essigsäure die Verb. mit 7 Mol. — Nach 3) mikroskopische, wahrscheinlich monokline Prismen, nur 0.5 Mol. Kristallwasser enthaltend. D^{15}. 3.155. DE SCHULTEN. — Das Salz mit 7 Mol. H_2O ist luftbeständig. Verliert über H_2SO_4 4.5 Mol. Wasser, REISCHAUER (*N. Rep. Pharm.* **14**, 65), 5.5 Mol., KINKELIN. Bei 100° verflüchtigen sich 6 Mol. Wasser, GRAHAM; 5 Mol., KINKELIN; bei 200° 6 Mol., KINKELIN; beim Glühen entsteht $Mg_2As_2O_7$. — Wird durch viel W. in a) und lösliches saures Salz zerlegt. KINKELIN. — Aus b), GRAHAM, oder aus $(NH_4)MgAsO_4$ entsteht durch vorsichtiges Glühen, ev. im O-Strom, $Mg_2As_2O_7$, sog. Magnesiumpyroarsenat. WITTSTEIN (*Z. anal. Chem.* **2**, (1863) 19), LEVOL (*Ann. Chim. Phys.* [3] **17**, (1846) 501), FRESENIUS (*J. prakt. Chem.* **56**, (1852) 33). (Vgl. unter III.) — Weißes Pulver. D^{15}. 3.371. CLARKE. Schmilzt bei sehr hoher Temperatur. Wird durch starkes Glühen in Säuren unl. GRAHAM.

	Rößlerit von BIEBER. DELFFS (*Jahrb. Miner.* 1861, 334).		KINKELIN.		DE SCHULTEN.	Nach 2)
$2MgO$	13.89	14.22		$2MgO$	23.12	23.26
As_2O_5	39.62	40.16		As_2O_5	66.47	65.81
$15H_2O$	46.49	45.62	46.65	$2H_2O$	10.41	10.50
$MgHAsO_4,7H_2O$	100.00	100.00		$MgHAsO_4,H_2O$	100.00	99.57

SCHIEFER fand 16.33% MgO, 44.71% As_2O_5, 35.22% Kristallwasser und 3.74% Konstitutionswasser (letzteres aus der Differenz) und berechnet daraus das Molekularverhältnis $MgO : As_2O_5 : H_2O : aq = 0.802 : 0.389 : 0.415 : 3.914$, was für $MgHAsO_4,10H_2O$ stimmen würde.

c) $MgH_4(AsO_4)_2$. (*Monomagnesiumarsenat*). — Gummiartig, in W. lösl. GMELIN. — SCHIEFER (*Z. ges. Naturw.* **23**, 363; *J. B.* **1864**, 237) erhielt aus einer Lsg. von MgO in H_3AsO_4 sehr zerfließliche Kristalle, denen er vermutungsweise diese Zus. zuschreibt.

III. Ammoniummagnesiumarsenat. $(NH_4)MgAsO_4,6H_2O$. — Die Neutralisationswärmen von H_3AsO_4 mit $Mg(OH)_2$ und NH_3 betragen: $H_3AsO_4 + Mg(OH)_2 = 26.50$ Kal., und $MgHAsO_4 + NH_3 = 11.44$ Kal. BLAREZ (*Compt. rend.* **103**, (1886) 1134). —

α) *Bildung.* — 1. Man fügt zu der Lsg. eines Mg-Salzes so lange $(NH_4)_3AsO_4$, als ein Nd. entsteht. WACH (*Schw.* **59**, (1830) 288). — 2. Man fällt eine ammoniakalische Arsenatlsg. mit einer NH_4Cl-haltigen Mg-Salzlsg., LEVOL (*Ann. Chim. Phys.* [3] **17**, (1846) 501). Ist der Ueberschuß an $MgSO_4$ nicht zu groß, so enthält das niederfallende Salz nur sehr wenig H_2SO_4 (als basisches Magnesiumsulfat?). PULLER (*Z. anal. Chem.* **10** (1871) 68). Enthält die Arsensäurelsg. H_2SO_4, so wird gleichzeitig ein basisches Magnesiumsulfat — meist vom Verhältnis $MgO : SO_3 = 5 : 3$ — mit niedergerissen; seine Menge wächst mit der Zunahme der H_2SO_4-Menge. FRIEDHEIM u. MICHAELIS (*Z. anal. Chem.* **34**, (1895) 533). Konz. Lsg. von NH_4Cl beeinträchtigt die Fällung; diese wird jedoch auch dann vollkommen durch einen kleinen Ueberschuß des Mg-Salzes. PULLER. WOOD (*Z. anal. Chem.* **14**, (1875) 356) fällt mit einer Lsg. von $MgCl_2$ in 85%igem Alkohol. FRIEDHEIM und MICHAELIS fügen zu der Fällungsflüssigkeit 1/3 ihres Volumens A. und waschen mit alkoholhaltiger NH_3-Flüssigkeit aus. Meßbare Kristalle erhält man durch Vermischen einer Lsg. von 20 g $Na_2HAsO_4,7H_2O$, 20 g $(NH_4)_2SO_4$, 6 g H_3AsO_4, D. 1.350, in 80 ccm W. mit einer solchen von 16 g $MgSO_4,7H_2O$ in 120 ccm W. und 24 stündiges Steher [illegible] ULTEN *Bull. soc. franç. min.* **26**, (1903) 96).

β) *Eigenschaften.* — Weißes Pulver, u. Mk. Kristall[illegible] Phosphats. STRENG (*Berichte der Oberhess. Ges. f.*

Haushofer (*Z. Kryst.* **4**, (1880) 49). Nach 3) rhombisch, a : b : c = 0.5675 : 1 : 0.9122. Beobachtete Formen: c{101}, b{010}, n{120}, r{101}, q{011}, k{021}. Kleine Kristalle tafelig nach b oder c, gestreckt nach der a-Achse. (120) : ($1\bar{2}0$) = *97°14′; (120) : (101) = *55°51′; (001) : (101) = 58°7′. Ebene der opt. Achsen parallel c. Spez. Gew. 1.932 bei 15°. de Schulten. — Enthält über H_2SO_4 bis zur Gewichtskonstanz getrocknet 6 Mol. Wasser, Wach (*Schw.* **59**, (1830) 288), Rose, Puller; bei 100° (im Wasserbad) getrocknet $^1/_2$ Mol., Rose, Field (*Chem. Soc. Quart. J.* **11**, 6; *J. B.* **1858**, 176), Puller, Lefèvre; bei 98° getrocknet nahezu $^1/_2$ Mol. (gefunden 4.12 %, berechnet 4.71 %), bei 102.5° und bei 104.5° getrocknet ist es wasserfrei, Bunsen (*Ann.* **192**, (1878) 311); bei 100 bis 102° im Luftbad getrocknet besitzt es $^1/_2$ Mol. W., bei 103° getrocknet enthält es weniger Wasser, Puller. — Verliert bei 100 bis 110° auch NH_3, Parnell (*Chem. N.* **21**, (1870) 133), Rammelsberg (*Ber.* **7**, (1874) 544), Chevron u. Droixhe (*Bull. Acad. Belg.* **1888**, 485; *J. B.* **1888**, 524). — Verwittert langsam an der Luft, Wach. — Geht bei vorsichtigem Erhitzen, im O-Strom, Fresenius, unter Zusatz von HNO_3, Reichel (*Z. anal. Chem.* **20**, (1881) 89), in $Mg_2As_2O_7$ (vgl. S. 578) über, Levol, Wittstein (*Z. anal. Chem.* **2**, (1863) 19), Brauner (*Z. anal. Chem.* **16**, (1877) 57), Puller, Rammelsberg, Wood, Rose (*Z. anal. Chem.* **1**, (1862) 417); bei raschem Erhitzen findet teilweise Reduktion des As_2O_5 und Verflüchtigung von As_2O_3 statt. Rose, Puller, Lefèvre; wenig As_2O_3 bildet sich auch beim Erhitzen im O-Strom, Lefèvre (*Ann. Chim. Phys.* [6], **27**, (1892) 55). Es zeigt nicht beim Glühen die beim Phosphat (vgl. Bd. II, 2) beobachteten Glimmerscheinungen. Popp.

Ueber die Zus. des Ammoniummagnesiumarsenates der Analyse Austen (*Z. anorg. Chem.* **23**, (1900) 146).

Verhalten gegen Lösungsmittel:

	1 T. $(NH_4)MgAsO_4,{}^1/_2H_2O$ löst sich		1 T. $(NH_4)MgAsO_4$ löst sich	
in Teilen:	nach Fresenius	nach Puller	nach Fresenius	nach Puller
Wasser	2656	2652.6	2788	2784
2.46 %igem NH_3	15038	15151.5	15786	15904
NH_4Cl-Lsg. von 1.41 %	1315	—	1380	—
„ 1.64 %	—	1321.3	—	1386
„ 12.5 %	844	844.7	886	886.7
Lsg. von 1 T. NH_4Cl in 70 T. 1.4 %igem NH_3	2871	2879	3014	3022
$MgSO_4$-Lsg., (100 ccm = 0.0286 $Mg_2P_2O_7$)	—	2763	—	2900
Mischung von 10 ccm einer Lsg. von 1 T. $MgSO_4$, 1 T. NH_4Cl in 4 T. NH_3 von D. 0.96 und 8 T. W., mit 200 ccm W.	—	31483	—	32827
5 %iger Natriumarsenatlsg.	—	4386	—	4604
1.5 %iger KCl-Lsg.	—	2440.3	—	2561.5
2 %ige NH_4NO_3-Lsg., der einige Tropfen NH_3 zugesetzt sind	—	4184	—	4398
Ammoniumtartratlsg. (3.5 Weinsäure werden mit NH_3 schwach alkalisch gemacht und die Lsg. auf 250 ccm verd.)	—	1410	—	1422
Ammoniumcitratlsg. (2.5 Citronensäure mit NH_3 schwach alkalisch gemacht und die Flüssigkeit auf 250 ccm gebracht).	—	889.3	—	933.5

Fresenius (*Z. anal. Chem.* 3, (1864) 206) ließ das frisch gefällte, noch feuchte Salz mit den Lösungsflüssigkeiten 14 Tage lang bei 15° in Berührung, Puller (*Z. anal. Chem.* 10, (1872) 53) 8 Tage lang bei etwa 15°. — Nach Field (*Chem. Soc. Quart. J.* 11, 6; *J. B.* 1858, 176) löst sich, bei 48-stündiger Berührung in der Kälte, 1 T. $(NH_4)MgAsO_4,\frac{1}{2}H_2O$ in 7143 T. W., in 1052 T. 5%iger NH_4Cl-Lsg., in 14286 T. 3.5%igem NH_3. — Geht bei längerer Digestion mit W. in $Mg_3(AsO_4)_2$ (III, 2, 577) über, Kinkelin, zerfällt dabei teilweise nach: $(NH_4)MgAsO_4 + 2H_2O = Mg(OH)_2 + (NH_4)H_2AsO_4$. Friedheim u. Michaelis. — Ll. in Säuren. — Beim Erhitzen im H-Strom, Rose (*Z. anal. Chem.* 1, (1862) 417), mit Schwefel, Rose, Puller, mit NH_4Cl, Rose, verflüchtigt sich As, aber es gelingt auf diese Weise nicht, das MgO vollständig vom As zu befreien; man erreicht dies durch Erhitzen mit NH_4HSO_4, Rose, Puller, sowie mit einem Alkalioxalat, Zenger (*Z. anal. Chem.* 1, (1862) 394).

		Wach.	Puller.
$2NH_3$	5.89	5.88	
$2MgO$	13.94	13.93	13.92
As_2O_5	39.75	39.45	
$13H_2O$	40.42	40.74	
$(NH_4)MgAsO_4,6H_2O$	100.00	100.00	

Bei im Wasserbade, sowie bei 100 bis 102° getrocknetem Salz fand Puller 21.17 und 21.16 MgO; ber. für $(NH_4)MgAsO_4,0.5H_2O$: 21.18.

IV. Magnesium, Arsen und Schwefel. A. *Magnesiumsulfarsenite.* a) $Mg_3(AsS_3)_2,9H_2O$. (*Magnesiumorthosulfarsenit*). — Man fügt zu einer mit As_2S_3 gesättigten Lsg. von $Mg(SH)_2$ die doppelte Menge des letzteren, worauf sich a) als gelber, kristallinischer Nd. ausscheidet. — Wl. in k. und h. Wasser; wird von HCl vollkommen zerlegt. Nilson (*J. prakt. Chem.* 14, (1876) 60). — Soll nach de Clermont und Frommel (*Compt. rend.* 87, (1878) 330) auch bei der Einw. von MgO auf As_2S_3 entstehen und wasserlösl. sein, was die Wirkung des MgO bei Arsenikvergiftungen paralysieren würde. (Vgl. III, 2, 575.)

			Nilson. Ueber H_2SO_4 getr.
MgS	168	29.17	29.94
As_2S_3	246	42.70	42.07
H_2O	162	28.13	27.99
$Mg_3(AsS_3)_2,9H_2O$	576	100.00	100.00

b) $Mg_2As_2S_5,8H_2O$. (*Magnesiumpyrosulfarsenit*). — Scheidet sich aus einer Lsg., die auf 1 Molekül As_2S_3 1 Mol. $Mg(SH)_2$ enthält, beim Verdunsten im Vakuum unter Entw. von H_2S als gelber, kristallinischer Nd. aus. — Schwer lösl. in k. und w. Wasser; wird durch HCl völlig zerlegt. Nilson.

			Nilson. Ueber H_2SO_4 getr.
MgS	112	22.31	22.31
As_2S_3	246	49.00	50.20
H_2O	144	28.69	27.49
$Mg_2As_2S_5,8H_2O$	502	100.00	100.00

c) $Mg(AsS_2)_2,5H_2O$. (*Magnesiummetasulfarsenit*). — Beim Abdampfen einer mit As_2S_3 gesättigten Lsg. von $Mg(SH)_2$ im Vakuum bleibt eine braune, luftbeständige M. von c) zurück, die von HCl vollständig zersetzt wird. Nilson. Beim Abdampfen der wss. Lsg. an der Luft und beim Abkühlen der konz. Lsg. auf —5° geht das Sulfarsenit in As und Sulfarsenat über. Berzelius.

			Nilson. Ueber H_2SO_4 getr.	
Mg	56	14.28	15.22	
As_2S_3	246	62.76	62.11	62.95
H_2O	90	22.96	22.67	
$Mg(AsS_2)_2,5H_2O$	392	100.00	100.00	

B. *Magnesiumsulfarsenate.* a) $Mg_3(AsS_4)_2$ [illegible] (*Magnesiumorthosulfarsenat*). — Man fügt zu der Lsg. von b) so lange Mg(SH [illegible] entwickelt, und verdampft die Flüssigkeit im Vakuum oder kühlt sie, w [illegible] ab. — Farblose,

strahlige, hygroskopische Kristalle. A. entzieht ihnen die Verb. b) und hinterläßt ein in W. wl. basisches Salz, das auch beim Erhitzen von b) in einer Retorte als weiße, poröse M. zurückbleibt. — KOH verdrängt das Mg aus der Verbindung. BERZELIUS.

b) $Mg_5As_4S_{15},30H_2O$. Vgl. III, 2, 480. — Verdunstet man eine mit As_2S_5 gesättigte Lsg. von $Mg(SH)_2$ im Vakuum, so erhält man gelbe Kristalle von b). In W. ll.; werden von HCl vollkommen zerlegt. NILSON.

			NILSON.
5Mg	120	8.34	8.92
4As	300	20.83	21.07
15S	480	33.33	33.19
$30H_2O$	540	37.50	36.82
$Mg_5As_4S_{15},30H_2O$	1440	100.00	100.00

c) $Mg_2As_2S_7$. (*Magnesiumpyrosulfarsenat*). — Nicht kristallinische, citronengelbe, luftbeständige Masse; in W. sehr ll.; aus dieser Lsg. durch A. nicht fällbar. BERZELIUS.

C. $(NH_4)MgAsS_4$? *Ammoniummagnesiumsulfarsenat.* — Wird aus einer Lsg. von Mg- und NH_4-Sulfarsenat durch A. in Gestalt zarter, weißer Nadeln gefällt. — Verliert an der Luft NH_3 und H_2S und wird gelb. — Ll. in W.; die Lsg. verdunstet unter H_2S-Entw. zu einer gelben, nicht kristallinischen M., aus deren wss. Lsg. A. wieder das ursprüngliche Salz fällt. BERZELIUS.

V. Magnesium, Arsen und Halogene. A. $Mg_5(AsO_4)_3Fl$. *Magnesiumfluorarsenapatit.* — Man schmilzt ein Gemenge von $MgFl_2$ (1 T.) mit Ammoniumarsenat (3 T.) bei Ggw. von überschüssigem KCl. — Glänzende Kristalle von der Form der Ca-, Sr- und Ba-Verbindung. DITTE (*Compt. rend.* **96**, (1883) 849).

$3MgO,As_2O_5$	94.42	94.34
$MgFl_2$	5.58	5.66
$Mg_5(AsO_4)_3Fl$	100.00	100.00

B. Mg_2AsO_4Cl. *Magnesiumchlorarsenwagnerit.* — Man schmilzt Ammoniumarsenat mit überschüssigem $MgCl_2$. Kristalle von der Form des Wagnerits. D. 3.45. LECHARTIER (*Compt. rend.* **65**, (1867) 172).

C. $Mg_2AsO_4(Fl,Cl)$. *Magnesiumfluorchlorarsenwagnerit.* — Wie B) unter Zusatz von $MgFl_2$. LECHARTIER.

D. Mg_2AsO_4Br? *Magnesiumbromarsenwagnerit.* — Durch Zusammenschmelzen von Ammoniumarsenat mit $MgBr_2$ nicht rein zu erhalten. DITTE (*Compt. rend.* **96**, (1883) 849).

E. $MgJ_2,3As_2O_3,12H_2O$. *Magnesiumjodid-Arsentrioxyd.* — Wie das Ca-Salz (S. 574). Weiß, mikrokristallinisch, in W. ziemlich ll., jedoch daraus nicht unzers. unkristallisierbar. GRUHL (*Dissertation, München* **1897**).

		GRUHL.	
Mg	2.24	2.26	2.62
J	23.31	23.49	22.59
As_2O_3	54.58	54.24	55.20
H_2O	19.87	20.01	19.59 (Diff.)
$MgJ_2,3As_2O_3,12H_2O$	100.00	100.00	100.00

VI. Magnesium, Arsen und Alkalimetalle. A. *Kaliummagnesiumarsenate.* a) $KMgAsO_4$ *wasserfrei und mit* 7 *Mol.* H_2O. — 1. Man fügt zu einer Lsg. von 1 Mol. K_3AsO_4 eine solche von 1 Mol. $MgSO_4$; der entstehende amorphe Nd. geht, nachdem er zunächst die Kristallform des Phosphats ($KMgPO_4,6H_2O$) angenommen hat, bald in nadelförmige Kristalle über. KINKELIN (*Inaug.-Diss., Erlangen* **1883**). — 2. Man schmilzt $Mg_2As_2O_7$ mit K_2CO_3. ROSE (*Pogg.* **77**, (1849) 288). — 3. Man sättigt eine schmelzende Mischung von KH_2AsO_4 mit weniger als 85 % KCl mit MgO. LEFÈVRE (*Ann. Chim. Phys.* [6] **27**, (1892) 27). — Nach 1) feine verfilzte Nädelchen mit 7 Mol. W., luftbeständig. Verliert bei 110° 6 Mol. Wasser. Zerfällt durch Behandlung mit W. in $Mg_3(AsO_4)_2$ und K_3AsO_4. KINKELIN. — Nach 2) nicht rein; nach 3) kleine, farblose Plättchen; nach 2) und 3) wasserfrei. Ll. in verd. Säuren. LEFÈVRE.

		Lefèvre.
K_2O	23.20	23.07
$2MgO$	19.80	19.67
As_2O_5	57.00	56.68
$KMgAsO_4$	100.00	99.42

	Kinkelin.	
	Berechnet.	Gefunden.
K_2O	14.33	13.22
$2MgO$	12.20	12.63
As_2O_5	35.06	35.30
$12H_2O$ bei 100°	32.90	32.70
$14H_2O$	38.41	39.07

b) $KMg_2H(AsO_4)_2$ *mit* H_2O. — 1. Man fügt zu einer Lsg. von 1 Mol. K_3AsO_4 und 1 Mol. K_2HAsO_4 eine solche von 2 Mol. $MgSO_4$. Der entstehende amorphe Nd. wird rasch kristallinisch. Kinkelin (*Inaug.-Diss., Erlangen* **1883**). — 2. Scheidet sich in kleinen Kristallen aus einer verd. Lsg. von KH_2AsO_4, $MgSO_4$ und $KHCO_3$ aus. Chevron u. Droixhe (*Bull. Acad. Belg.* **1888**, 485; *J. B.* **1888**, 523). — 3. Man versetzt eine Lsg. von KH_2AsO_4 nach und nach mit MgO, worauf sich aus dem Filtrat das Salz mit etwa 4 Mol. W. kristallinisch ausscheidet. Chevron u. Droixhe. — Nach 1) monokline Prismen mit 15 Mol. W., isomorph mit dem Phosphat. Haushofer (*Z. Kryst.* **7**, (1883) 262). — Nach 2) mit 5 Mol. W., nach 3) mit 4 Mol. W. — Luftbeständig. Verliert bei 110° 13 Mol. Wasser. — W. zerlegt es in die drei Magnesiumorthoarsenate und in K_2HAsO_4. Kinkelin.

		Kinkelin. Lufttrocken.
	Berechnet.	Gefunden.
K_2O	7.38	7.29
$4MgO$	12.58	12,68
$2As_2O_5$	36.16	35.87
$27H_2O$	38.20	37.67
$31H_2O$	43,88	44.00

		Chevron u. Droixhe. Nach 2).			Chevron u. Droixhe. Nach 3) bei 100° getrocknet.
K_2O	98.6	10.69	K_2O	92.80	10.43
$4MgO$	161.6	17.55	$4MgO$	160	17.99
$2As_2O_5$	460	49.85	$2As_2O_5$	460	51.70
$11H_2O$	199.4	21.61	$9H_2O$	174.12	19.57
$KMg_2H(AsO_4)_2,5H_2O$	919.6	99.70	$KHMg_2(AsO_4)_2,4H_2O$	886.92	99.69

c) $KMg_3H_2(AsO_4)_3,5H_2O$. — Fällt als kristallinischer Nd. aus einer konz. Lsg. von 16.4 g. krist. $MgSO_4$, 12 g KH_2AsO_4 und 20 g $KHCO_3$ (vgl. auch unter b, 2). Chevron u. Droixhe.

		Chevron u. Droixhe. Bei 100° getrocknet.
K_2O	101.4	7.96
$6MgO$	243.6	19.11
$3As_2O_5$	690	54.09
$12H_2O$	238.2	18.58
$KH_2Mg_3(AsO_4)_3,5H_2O$	1273.2	99.74

d) $K_4Mg_4As_6O_{21}$. — Man löst etwa 4 bis 5 % MgO in schmelzendem KH_2AsO_4 und erhält längere Zeit auf Schmelztemp. — Durchsichtige, farblose Prismen; wird von h. W. nicht verändert; verd. SS. lösen langsam. Lefèvre.

		Lefèvre.
$2K_2O$	18.13	17.84
$4MgO$	15.40	15.65
$3As_2O_5$	66.47	66.22
$K_4Mg_4As_6O_{21}$	100.00	99.71

B. *Natriummagnesiumarsenate.* a) $NaMgAsO_4$ *wasserfrei oder mit 9 Mol. H_2O.* — 1. Man fällt eine Lsg. von Na_3AsO_4 mit etwas weniger als der berechneten Menge $MgSO_4$; der Nd. wird nach und nach kristallinisch. Kinkelin. — 2. Man schmilzt $Mg_2As_2O_7$ mit Na_2CO_3 in berechneter Menge. Rose (*Pogg.* **77**, (1849) 288). — 3. Man sättigt schmelzendes NaH_2AsO_4 mit MgO mit oder ohne Zusatz von NaCl und entfernt eventuell beigemengtes B, b) mit sehr verd. HNO_3. Lefèvre. — Nach 1) triklin mit 9 Mol. H_2O, isomorph mit dem Phosphat. a : b : c = 1.2401 : 1 : 1.4796; $\alpha = 87°22'$; $\beta = 84°40'$; $\gamma = 87°24'$. Beobachtete Formen: t {201} vorherrschend, s {20$\bar{1}$}, p {110}, q {1$\bar{1}$0}, r {10$\bar{1}$}, v {10$\bar{2}$}, o {24$\bar{1}$}. (110) : (201) = *55°24'; (1$\bar{1}$0) : (201) = *54°0'; (201) : (20$\bar{1}$) = *47°14' (1$\bar{1}$0) : (201) = *54°30'; (110) : ($\bar{1}$10) = *77°49'. Auslöschungsrichtg. auf t gegen Kante ts = 15°. Haushofer (*Z. Kryst.* **7**, (1883) 261). Luftbeständig; verliert bei 110° 8 Mol. Wasser. Wird von W. in $Mg_3(AsO_4)_2$ zerlegt. Kinkelin. — Nach 2) wasserfrei, pulverförmig. Rose. — Nach 3) farblose, durchsichtige Prismen. Lefèvre. — Sehr langsam lösl. in verd. Säuren. Lefèvre.

		Lefèvre.
Na_2O	16.64	
2MgO	21.54	21.33
As_2O_5	61.82	61.46
$NaMgAsO_4$	100.00	

	Kinkelin.	
	Berechnet.	Gefunden.
Na_2O	8.91	8.81
2MgO	11.49	11.55
As_2O_5	33.05	32.88
$16H_2O$ bei 100°	41.08	41.23
$18H_2O$	46.55	46.56

b) $Na_4Mg_4As_6O_{21}$. — (Vgl. VI, A, d). — Man fügt ungefähr 5 % MgO zu schmelzendem NaH_2AsO_4. — Farblose, breite, durchsichtige Lamellen. Lefèvre.

		Lefèvre.
$2Na_2O$	12.73	
4MgO	16.43	16.24
$3As_2O_5$	70.84	70.46
$Na_4Mg_4As_6O_{21}$	100.00	

C. *Kaliumnatriummagnesiumarsenat.* $KNaMg_2(AsO_4)_2,14H_2O$. — Fällt auf Zusatz von $MgSO_4$ zu einer Lsg. von 1 Mol. K_3AsO_4 und 1 Mol. Na_3AsO_4 kristallinisch aus. — Wird von W. zersetzt. Kinkelin.

VII. Calciummagnesiumarsenate. — Finden sich in der Natur als Wapplerit, $(Ca,Mg)HAsO_4,3.5H_2O$, als Pikropharmakolith, $(Ca,Mg)_3(AsO_4)_2,6H_2O$, und etwas manganhaltig als Berzeliit $(Ca,Mg,Mn,Na_2)_3(AsO_4)_2$. — Der *Wapplerit* ist triklin: a : b : c = 0.9001 : 1 : 0.2615; $\alpha = 90°14'$; $\beta = 95°20'$; $\gamma = 90°10.5'$. Kristalle meist nach der Prismenzone ausgebildet, klein und zu traubigen, mitunter krustenförmigen Aggregaten vereinigt. Farblos, wasserhell. Spaltbar brachydiagonal. D. 2.48. Schrauf (*Z. Kryst.* **4**, (1880) 281). (Nach de Schulten (*Bull. soc. franç. min.* **26**, (1903) 99) hat Schrauf Rößlerit, $MgHAsO_47H_2O$, gemessen.) — Verliert bei 100° $2^1/_2$ Mol. W. bei 360° den Rest. — Besteht nach Frenzel (Tschermak's *Mitt.* **1874**, Heft 4) aus 47.70 % As_2O_5, 14.19 % CaO, 8.29 % MgO, 29.40 % H_2O. — Nach de Schulten war Frenzel's Wapplerit kein Individuum, sondern ein Gemisch von Mg-Arsenat und Ca-Arsenat, weil Mg und Ca in den Arsenaten niemals isomorph auftreten und eine künstliche Darst. des Minerals nicht gelang. — Der *Pikropharmakolith* bildet kleine kugelige Kristallaggregate. Weiß, schwach perlmutterglänzend, undurchsichtig. Kristallform unbekannt. — Die Analysen entsprechen der Formel nur angenähert: Strohmayer (*Gilb.* **61**, 185) fand Prozente: 46 97 As_2O_5, 24.65 CaO, 4.22 MgO, 23.98 H_2O; Frenzel (*Jahrb. Miner.* **1873**, 786) fand 46.93 As_2O_5, 25.77 CaO, 3.73 MgO, 24.01 H_2O. — Ueber *Berzeliit* s. unter „Arsen und Mangan" S. 641.

Arsen und Beryllium.

A. *Berylliumarsenid.* — Beide Elemente bilden beim Erhitzen unter Feuererscheinung eine graue, pulvrige Legierung, welche mit Wasser AsH_3 entwickelt. Wöhler.

B. *Berylliumarsenat.* — Diberylliumarsenat ist in W. [illegible] in H_3AsO_4 zu einem sauren Salze. Berzelius.

C. *Berylliumsulfarsenit* und *Berylliumsulfarsenat* verhalten sich wie die analogen Yttriumverbindungen (Bd. V). BERZELIUS.

D. $BeJ_2,3As_2O_3,8H_2O$. *Berylliumjodid-Arsentrioxyd.* — Aus einer h. Lsg. von As_2O_3 in BeJ_2 beim Erkalten. Weiß, pulverförmig, undeutlich kristallinisch. Wird durch W. zers. GRUHL (*Dissert. München* 1897).

		GRUHL.
Be	0.91	0.98
J	25.35	27.37
As_2O_3	59.34	59.47
H_2O	14.40	12.18 (Diff.)
$BeJ_2,3As_2O_3,8H_2O$	100.00	100.00

Arsen und Aluminium.

A. *Aluminiumarsenid.* — Ein Gemenge der gepulverten Elemente bildet in der Glühhitze unter schwacher Feuererscheinung ein dunkelgraues Pulver, welches beim Reiben Metallglanz annimmt und in k. W. langsam, in heißem rasch AsH_3 entwickelt. WÖHLER (*Pogg.* **11**, (1827) 161). — Geschmolzenes Al nimmt kein As auf. WINKLER (*J. prakt. Chem.* **91**, (1864) 206).

B. *Aluminiumarsenit.* $AlAsO_3$. — Wird durch $K_2As_4O_7$ (s. III, 2, 515) aus einer kalt gesättigten Lsg. von $Al_2(SO_4)_3$ als gallertartiger Nd. gefällt: $K_2As_4O_7 + Al_2(SO_4)_3 + 2H_2O = 2AlAsO_3 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4 + As_2O_3$. — Zersetzt sich beim Glühen unter Verflüchtigung von As_2O_3; etwas lösl. in sd. Wasser; ll. in SS. und in NaOH. REICHARD (*Ber.* **27**, (1894) 1029). Bringt man eine Lsg. von $Al_2(SO_4)_3$ mit Baryumarsenit zusammen, so erhält man beim Verdunsten des Filtrats bei mäßiger Wärme, zuletzt über H_2SO_4, ein Aluminiumarsenit in rhombischen Pyramiden; verdampft man dagegen bei 70° bis auf 1/8 des ursprünglichen Volumens, so scheidet sich As_2O_3 in Quadratoktaedern aus und ein Aluminiumarsenit bleibt in Lsg. THOREY (*Russ. Z. Pharm.* **10**, 331; *J. B.* 1871, 285).

		REICHARD.
Al	17.97	17.92
As	49.86	49.77
O	32.17	32.31
$AlAsO_3$	100.00	100.00

C. *Aluminiumarsenate.* a) $AlAsO_4$. (*Trialuminiumarsenat*). — Man erhitzt eine Lsg. von Na_3AsO_4 mit überschüssigem $Al_2(SO_4)_3$ auf 220° im geschlossenen Rohr. — Große, verlängerte Linsen. COLORIANO (*Compt. rend.* **103**, (1886) 273).

b) *Dialuminiumarsenat?* — Aus $Al_2(SO_4)_3$ und Na_2HAsO_4. — Weißes, in W. unl., in SS. lösl. Pulver. Beim Kochen der Lsg. in HCl mit $(NH_4)_2SO_3$ fällt $Al(OH)_3$ nieder, während das As vollständig gelöst bleibt. BERTHIER (*N. Ann. Chim. Phys.* **7**, (1843) 76). Verliert, allein oder mit S gemengt, beim Glühen im H-Strome das As nur unvollständig; der Rückstand ist schwarzgrün und wird durch Glühen wieder weiß. H. ROSE (*Z. anal. Chem.* **1**, (1862) 416); nach LEFÈVRE (vgl. bei d)) läßt sich auf diese Weise das As vollständig vertreiben.

c) *Saures Aluminiumarsenat?* — In W. lösl., nicht kristallisierend. BERTHIER.

d) $Al_4As_6O_{21}$. — Durch Zusammenschmelzen von 15.5 bis 15.7 T. KH_2AsO_4 oder NaH_2AsO_4 mit 1 T. Al_2O_3 bei möglichst niedriger Temp. — Mit mehr Al_2O_3 bilden sich gleichzeitig alkalimetallhaltige Prodd. (siehe unten). — Kleine, farblose, durchsichtige Prismen. Werden von h. W. nur wenig angegriffen; l. in verd. Säuren. LEFÈVRE (*Ann. Chim. Phys.* [6] **27**, (1892) 42).

		LEFÈVRE.
$2Al_2O_3$	22.99	23.14
$3As_2O_5$	77.01	76.81
$Al_4As_6O_{21}$	100.00	99.95

D. $AlJ_3,6As_2O_3,16H_2O$. *Alum* [illegible] *-sentrioxyd.* — Wie das Be-[illegible]alz (vgl. oben). Weißes, mikrok[illegible] [illegible]THL.

		Gruhl.
Al	1.44	1.27
As_2O_3	63.06	63.24
J	20.20	17.92
H_2O	15.30	15.87 (Diff.)
$AlJ_3,6As_2O_3,16H_2O$	100.00	98.30

Enthielt als Verunreinigung außerdem noch 1.70% Al_2O_3 infolge Hydrolyse von AlJ_3.

E. *Kaliumaluminiumarsenat.* $K_3Al_2(AsO_4)_3$. — Man löst Al_2O_3 in schmelzendem KH_2AsO_4, welchem 20% KCl zugesetzt sind. — Mehr KCl vermindert die Löslichkeit des Al_2O_3 und hat die B. amorpher Körper zur Folge. — K_2HAsO_4 und K_3AsO_4 liefern, mit Al_2O_3 unter Zusatz von KCl geschmolzen, amorphe Produkte wahrscheinlich derselben Zusammensetzung. — Farblose durchsichtige Lamellen, etwas angeätzt. Levèvre.

		Lefèvre.
$3K_2O$	23.94	23.66
$2Al_2O_3$	17.49	17.81
$3As_2O_5$	58.57	58.46
$K_3Al_2(AsO_4)_3$	100.00	99.83

F. *Natriumaluminiumarsenat.* $Na_3Al_2(AsO_4)_3$. — Man schmilzt NaH_2AsO_4 mit mehr als 8% Al_2O_3 unter Zusatz von etwa 20% NaCl. — Ohne letzteres entsteht gleichzeitig C, d). — Na_2HAsO_4 und Na_3AsO_4 verhalten sich beim Schmelzen mit Al_2O_3 wie die Kaliumarsenate. — Durchsichtige, zerfressene Lamellen. Lefèvre.

			Lefèvre.
$3Na_2O$	185.85	17.19	
$2Al_2O_3$	203.92	19.04	19.28
$3As_2O_5$	688.8	63.77	63.32
$Na_3Al_2(AsO_4)_3$	1078.6	100.00	

G. *Fluornatriumaluminiumarsenat.* — Der Durangit von Mexiko ist ein solches von der Zus. (AlFl)$NaAsO_4$, worin ein kleiner T. des Al durch Fe und Mn und ein Teil des Na durch Li vertreten ist. Es entspricht dem Amblygonit, (AlFl)$LiPO_4$, ist aber nicht mit ihm isomorph. — Rötlich gelbe, meist matte, zuweilen glänzende Kristalle des monoklinen Systems: a : b : c = 0.7716 : 1 : 0.8250; β = 115°13'. Beobachtete Formen: m{110}, a{100}, b{010}, p{111}, q{$\bar{1}$12}, π{$\bar{1}$11}, e{021}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *69°50'; ($\bar{1}$10) : ($\bar{1}$11) = *44°28'; ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = *67°50'; (111) : (1$\bar{1}$1) = 46°15'; (111) : ($\bar{1}$11) = 80°38'. Spaltbar nach m, Härte 5. Des Cloizeaux (*Dana's Syst.* 1892, S. 780). D. 3.95 bis 4.03. Des Cloizeaux. — Enthält: 55.10% As_2O_5, 20.38% Al_2O_3, 4.92% Fe_2O_3, 1.43% Mn_2O_3, 11.86% Na_2O, 0.76% Li_2O; das Fl wurde nicht bestimmt. Brush (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] 48, 179; eine Analyse von Hawes s. *Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] 11, 464).

Arsen und Titan.

A. $(TiO)_5As_4O_{11}$. — Man fügt zu einer möglichst neutralen Lsg. von Titanylsulfat eine solche von $K_2As_4O_7$ im Ueberschuß: $5TiOSO_4 + K_2As_4O_7 + 4H_2O = (TiO)_5As_4O_{11} + K_2SO_4 + 4H_2SO_4$. Der zuerst schleimig gallertartige Nd. wird allmählich kristallinisch. — Ist getrocknet sandig; nimmt bei starkem Glühen unter Verlust von As_2O_3 eine gelbe Farbe an, die beim Erkalten bestehen bleibt. — KOH sowie NH_3 greifen kaum an. SS. lösen ohne Zersetzung. Reichard (*Ber.* 27, (1894) 1026).

		Reichard. Bei 140° getrocknet.
Ti	31.01	30.76
As	37.22	37.40
O	31.77	31.84
$(TiO)_5As_4O_{11}$	100.00	100.00

B. *Titanylarsenat?* — H_3AsO_4 fällt aus einer möglichst neutralisierten Titansäurelösung in HCl einen flockigen Nd., der zu einer glänzenden, glasartigen M. eintrocknet. Er löst sich sowohl in überschüssiger Titansäurelsg., als in überschüssiger H_3AsO_4. H. Rose.

Arsen und Silicium.

A. *Arsensilicid.* $AsSi_6$. — As vereinigt sich nicht direkt mit Si; dieses bleibt sowohl beim Glühen mit überschüssigem As, als auch beim Erhitzen im Arsendampf oder AsH_3 arsenfrei zurück. Entsteht gemischt mit As_2H_2 bei der Behandlung von Arsensiliciumzink (IV, 1, 104) mit HCl unter Entw. von AsH_3. Wird von diesem durch schwaches Glühen im H-Strom, von Zn und ev. Fe durch Kochen mit HNO_3 und von etwas gebildetem SiO_2 mit KOH befreit. — Schwarzgraues, schwach glänzendes Pulver, u. Mk. kleine, kurze Nadeln. Kann ohne Veränderung (Arsenverlust) an der Luft geglüht werden. SS., auch ein Gemenge von HCl und HNO_3 sind ohne Einw. KOH greift beim Kochen langsam an; schmelzende Alkalimetallhydroxyde oder -karbonate oxydieren rasch zu Arsenat und Silikat. Der Körper entsteht nicht beim Zusammenschmelzen von Quarz mit As, Al und Kryolith, dagegen bilden sich Arsensiliciummetalle beim Zusammenschmelzen der betreffenden Metalle mit überschüssigem Si und As unter Kryolith und NaCl. WINKLER (*J. prakt. Chem.* 91, (1864) 204).

			WINKLER.	
As	75	36.03	34.01	35.30
6Si	133.2	63.97	65.52	64.10
Fe				0.42
Zn				0.38
	208.2	100.00	99.53	100.20

Wss. Lsg. von As_2O_5 ist ohne Einw. auf Kieselsäurehydrat. SCHEELE. — Schmelzende Arsensäure vereinigt sich mit Kieselsäure zu einem Glase, welches je nach seinem Kieselsäuregehalt in W. lösl. oder unl. ist; nach SCHEELE enthält dieses Glas Aluminiumarsenat.

B. *Arsenitsodalith*, $6(Na_2O,Al_2O_3,2SiO_2),(2Na_2O,As_2O_3),6H_2O$. — Man erhitzt 6 g Kaolin, 6.5 g As_2O_3, 12 g NaOH mit 45 ccm W. 54 Stunden lang bei 207 bis 208°. Man erhält Globulite, 0.02 bis 0.025 mm kleine Kugeln und polygonale Körner von annähernd obiger Zus. THUGUTT (*Z. anorg. Chem.* 2, (1892) 88).

		THUGUTT.
Na_2O	17.43	16.32
Al_2O_3	28.68	28.95
SiO_2	33.74	32.75
$Na_4As_2O_5$	15.09	16.52
H_2O	5.06	5.44
$6(Na_2O,Al_2O_3,2SiO_2),(2Na_2O,As_2O_3),6H_2O$	100.00	99.98

Glas wird durch Zusatz einer größeren Menge As_2O_3 milchig.

C. *Arsenatsodalith*, $6(Na_2O,Al_2O_3,2SiO_2),Na_3AsO_4$. α) *Mit 10 Mol. H_2O.* — Man erhitzt je 5 g Kaolin, NaOH und Na_3AsO_4 mit 15 ccm W. 75 Stunden lang auf 185 bis 195°. — Globulite, 0.002 bis 0.005 mm große Kugeln, und in untergeordneter Menge kleine Nädelchen.

β) *Mit 7 Mol. H_2O.* — 6 g Kaolin, 8 g As_2O_5 und 12 g NaOH werden mit 45 ccm W. 54 Stunden lang auf 201 bis 208° erhitzt. — Feine, lange Nädelchen. THUGUTT.

	α)	THUGUTT.	β)	THUGUTT.
Na_2O	17.77	17.81	18.25	18.12
Al_2O_3	29.26	28.71	30.03	29.80
SiO_2	34.42	33.59	35.33	35.38
Na_3AsO_4	9.95	10.07	10.21	10.08
H_2O	8.60	8.58	6.18	6.38
In HCl unlösl. Rückstand		0.66		
$6(Na_2O,Al_2O_3,2SiO_2),Na_3AsO_4,10H_2O$	100.00	99.42		
$6(Na_2O,Al_2O_3,2SiO_2),Na_3AsO_4,7H_2O$			100.00	99.76

Arsen und Chrom.

Uebersicht: I. *Arsen, Chrom und Sauerstoff.* A. Chro B. Chromi-
enate, S. 587. — II. *Arsen, Chrom und Stickstoff.* Am S. 587. —

III. *Arsen, Chrom und Schwefel*, S. 590. — IV. *Arsen, Chrom und Kalium*. A. Verbindung mit dreiwertigem Chrom. $K_3Cr_2(AsO_4)_3$, S. 590. — B. Verbindung mit sechswertigem Chrom. $2K_2O,As_2O_5,4CrO_3$, S. 590. — C. Verbindungen von fraglicher Zusammensetzung, S. 591. — V. *Arsen, Chrom und Natrium*, S. 592.

I. Arsen, Chrom und Sauerstoff. A. *Chromiarsenit*, $CrAsO_3$. — Verd. Lsgg. von $Cr_2(SO_4)_3$ und $K_2As_4O_7$ (III, 2, 515) können ohne sichtbare Veränderung gemischt und erwärmt werden; aus konz. Lsgg. fällt bei längerem Erhitzen auf 100° ein dunkelgrünes Gemenge von $CrAsO_3$ und As_2O_3 aus: $K_2As_4O_7 + Cr_2(SO_4)_3 + 2H_2O = 2CrAsO_3 + As_2O_3 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$. Man löst den Nd. zur Entfernung von As_2O_3 in HCl und fällt mit NH_3. — Dunkelgrünes Pulver, zerfällt beim Glühen vollständig in As_2O_3 und Cr_2O_3; löst sich in SS. und in KOH, auch wenn es bei erhöhter Temp. getrocknet wurde. Unl. in NH_3 und dagegen indifferent. Reichard (*Ber.* **27**, (1894) 1028). — Soll sich nach Neville (*Chem. N.* **34**, 220; *J. B.* **1876**, 248) auch durch längeres Erhitzen konz. Lsgg. von Chromsäure und As_2O_3 bilden; doch besteht der dabei entstehende Nd. lediglich aus $Cr(OH)_3$. Stavenhagen (*J. prakt. Chem.* **51**, (1895) 34). — Eine Lsg. von $CrCl_3$ wird durch Ammoniumarsenit nicht gefällt, auch nicht durch Zusatz von NH_3. Bonnet (*Pogg.* **37**, (1836) 303).

		Reichard.
Cr	29.19	29.45
As	42.76	42.31
O	28.05	28.24
$CrAsO_3$	100.00	100.00

B. *Chromiarsenate.* a) *Allgemeines.* — Chromisalze werden durch KH_2AsO_4 apfelgrün gefällt. Moser. — Fügt man As_2O_3 zu einer Lsg. von $K_2Cr_2O_7$, so scheidet sich ein gelblichgrüner Nd. aus, der nach Schweitzer (*J. prakt. Chem.* **39**, (1846) 269) ein Chromiarsenat ist. Setzt man umgekehrt wenig $K_2Cr_2O_7$ zu einer Lsg. von As_2O_3, so färbt sich die Flüssigkeit zwar grün, aber eine Fällung findet nicht statt. Bei der Einw. von As_2O_3 auf K_2CrO_4 entsteht ein Kaliumchromiarsenat (s. unten III, 2, 591). Schweitzer. — Auch beim Glühen der Arsenchromate (III, 2, 589) bilden sich Chromiarsenate. Friedheim.

b) $Cr_4As_6O_{21}$. — Man schmilzt KH_2AsO_4 oder NaH_2AsO_4 mit Cr_2O_3. — Grüne, durchsichtige, bald verlängerte, bald abgeplattete Prismen, wird selbst von heißen, konz. SS. nicht angegriffen. Lefèvre (*Ann. Chim. Phys.* [6] **27**, (1892) 45).

		Lefèvre.	
$2Cr_2O_3$	30.71	30.63	30.97
$3As_2O_5$	69.29	68.85	69.09
$Cr_4As_6O_{21}$	100.00	99.48	100.06

II. Arsen, Chrom und Stickstoff. *Ammoniumarsenchromate*, Friedheim u. Mozkin (*Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 274).

Uebersicht: A. *Allgemeines*, S. 587. — B. *Bildungsweisen und Eigenschaften*, S. 588. — 1. Verbindungen der Reihe $2R_2O,As_2O_5,4CrO_3$, S. 588. — 2. Verbindungen der Reihe $3R_2O,As_2O_5,8CrO_3$, S. 588. — C. *Spezielles*. a) $2(NH_4)_2O,As_2O_5,4CrO_3,H_2O$, S. 589. — b) $3(NH_4)_2O,As_2O_5,8CrO_3$, S. 589.

A. *Allgemeines über die Arsenchromate.* — Wie die sauren Sulfate (III, 2, 488), Wolframate (III, 2, 593), Molybdate (III, 2, 599), sich mit H_3AsO_4 bzw. sauren Arsenaten zu kondensieren vermögen, so bilden auch Chromate mit Arsenaten derartige Verbb. Von ihrer Konstitution gilt das bei den Sulfaten und Molybdaten Gesagte: Sie können nicht als Doppelsalze aufgefaßt werden, da ihr Wassergehalt hierfür zu gering ist, und da sie aus den vermeintlichen Komponenten nicht entstehen und in diese bei ihrer Auflösung in W. auch nicht zerfallen. Zu ihrer B. ist die Ggw. freier H_3AsO_4 nötig. — Ebensowenig können sie als Salze komplexer Arsenchromsäuren angesehen werden, da hierfür kein Anzeichen vorliegt. Sie sind vielmehr als Kondensationsprodd. von Chromaten mit Arsenaten zu betrachten und entstehen z. B. wie folgt:

$$O = As \begin{cases} O\boxed{K\ \ HO}-CrO_2-O-CrO_2-OK. \\ -OK \\ -OH \end{cases}$$

Eine Struktur

$O = As \begin{smallmatrix} \diagup (O-CrO_2-OK)_2 \\ \diagdown OH \end{smallmatrix}$ ist weniger wahrscheinlich, da sich aus H_3AsO_4 und K_2CrO_4 stets $K_2Cr_2O_7$ bildet und bei Einw. von ein Mol. KOH auf ein Mol. des Arsenchromates $K_2Cr_2O_7$ und KH_2AsO_4 entstehen, da ferner die Darst. einer Verb. $O = As \begin{smallmatrix} \diagup OH \\ -O-CrO_2-OK \\ \diagdown OH \end{smallmatrix}$, welche einem bekannten Molybdat entsprechen würde, nicht gelang. Auch die rote Farbe der Verbb. deutet das Vorhandensein des Bichromatrestes an. — Es sind zwei Reihen: $2R^I_2O,As_2O_5,4CrO_3$ und $3R^I_2O,As_2O_5,8CrO_3$ [$R^I = NH_4$ oder K] bekannt, während Verbb., die nur Arsensäure und Chromsäure enthalten, nicht darstellbar waren.

B. *Bildungsweisen und Eigenschaften.* 1. *Verbindungen $2R^I_2O,As_2O_5,4CrO_3$.* — 1. Bei der Einw. von ein und zwei Mol. H_3AsO_4 auf ein Mol. $K_2Cr_2O_7$; aus der dunkelroten Lsg. scheidet sich über H_2SO_4 zuerst $K_2Cr_2O_7$ und dann das kondensierte Salz aus; werden vier Mol. H_3AsO_4 mit einem Mol. $K_2Cr_2O_7$ zusammengebracht, so kristallisiert nur das Salz aus, bei 6 Mol. erhält man es etwas arsensäurehaltig. — Für das NH_4-Salz ist die B. durch Einw. von zwei Mol. H_3AsO_4 auf ein Mol. $(NH_4)_2Cr_2O_7$ nachgewiesen worden. Bei der Einw. von zwei Mol. H_3AsO_4 auf ein Mol. K_2CrO_4 bilden sich $K_2Cr_2O_7$ und Kaliumarsenat, aber keine Arsenchromate. — Aus einer Lsg., die ein oder drei Mol. CrO_3 auf ein Mol. KH_2AsO_4 oder zwei Mol. CrO_3 auf ein Mol. K_2HAsO_4 enthält, kristallisiert über H_2SO_4 zuerst $K_2Cr_2O_7$ und dann das kondensierte Salz. — Beim NH_4 scheidet sich bei der Einw. von ein Mol. CrO_3 auf ein Mol. $NH_4H_2AsO_4$ zuerst $3(NH_4)_2O,As_2O_5,8CrO_3$ und erst dann $2(NH_4)_2O,As_2O_5,4CrO_3$ aus. — Beim Na bildet sich unter denselben Umständen ein dicker Sirup, in dem durch Umsetzung mit KCl das Salz der Reihe 2 : 1 : 4 nachgewiesen werden kann. — $K_2Cr_2O_7$ und KH_2AsO_4 (ein Mol. des ersteren auf zwei des letzteren genommen) wirken nicht aufeinander ein. — Glänzende, rote Kristalle. — Das K-Salz verliert bei 100° wenig W., erst bei 200° geht sämtliches W. weg, wonach dieses als Konstitutionswasser der Verbindung anzugehören scheint. Das NH_4-Salz zersetzt sich bei 160°. — Bei der Umkristallisation aus W. kristallisiert zunächst das Bichromat aus: z. B.

$$O = As \begin{smallmatrix} \diagup OH \\ -OK \\ \diagdown O-CrO_2-O-CrO_2-OK \end{smallmatrix} + H_2O = H_3AsO_4 + K_2Cr_2O_7,$$

und erst, wenn durch diesen Vorgang genügend freie H_3AsO_4 gebildet ist, wieder das ursprüngliche Salz, während die Mutterlauge reich an freier H_3AsO_4 ist. Fügt man H_3AsO_4 hinzu, so findet die B. von Bichromat nicht statt. — Läßt man ein Mol. KOH auf ein Mol. des K-Salzes einwirken, so erhält man $K_2Cr_2O_7$ und KH_2AsO_4, fügt man drei Mol. hinzu, so bilden sich K_2CrO_4 und KH_2AsO_4.

2. *Verbindungen $3R^I_2O,As_2O_5,8CrO_3$.* — Nur das NH_4-Salz ist bekannt. Es kristallisiert aus einer Lsg. von einem Mol. CrO_3 und einem Mol. $(NH_4)H_2AsO_4$ über H_2SO_4; aus der Mutterlauge scheidet sich das NH_4-Salz der Reihe 2 : 1 : 4 aus. — Verliert bei 100° kein W., bei 120° 0.85 % davon; bei 130° beginnt bereits die Reduktion, bei 200° entweicht noch kein NH_3; bei 238° verpufft das Salz. Es ist demnach wahrscheinlich wasserfrei und der zu niedere Gehalt an CrO_3 und NH_3 einer Verunreinigung mit Arsensäure zuzuschreiben. — Zerfällt bei der Umkristallisation in $(NH_4)_2Cr_2O_7$, in das Salz der Reihe 2 : 1 : 4 und in

Chromsäure nach: $2\left[O=As\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup(O-CrO_2-O-CrO_2-ONH_4)_2\\ \diagdown ONH_4\end{matrix}\right]+H_2O=(NH_4)_2Cr_2O_7+$
$2\left[O=As\begin{matrix}\diagup ONH_4\\ -OH\\ \diagdown OCrO_2-O-CrO_2-ONH_4\end{matrix}\right]+2CrO_3$. Wäre die Verb. ein Doppelsalz, bestehend aus $(NH_4)H_2AsO_4$ und $(NH_4)_2Cr_4O_{13}$, so müßte sie mindestens 1 Mol. W. enthalten: $(NH_4)H_2AsO_4,(NH_4)_2Cr_4O_{13}$. Hierdurch, sowie durch den Zerfall bei der Auflösung in W. und die der B. der Verb. $2(NH_4)_2O,As_2O_5,4CrO_3$ gleichen Entstehungsverhältnisse ist die obige Konstitution wahrscheinlich gemacht. Auch wird durch Behandlung des Körpers mit 2 Mol. CrO_3 nicht $OAs(OCrO_3CrO_3NH_4)_3$ gebildet, sondern es tritt vollständige Zers. ein; die Gruppe ONH_4 am Arsen scheint also für die Existenz der Verb. notwendig zu sein und die etwaige Formel

I. $O=As\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup(O-CrO_2-ONH_4)_2\\ \diagdown O-CrO_2-O-CrO_2-ONH_4\end{matrix}$ II. $OAs\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup(ONH_4)_2\\ \diagdown OCrO_2-O-CrO_2-O-CrO_2-O-CrO_2-ONH_4\end{matrix}$

ziemlich ausgeschlossen. Die Konstitution nach Formel II ist wenig wahrscheinlich, da bei diesen Körpern ein Ersatz des an As gebundenen Hydroxylwasserstoffs, wie bei der K-Verb. nachgewiesen wurde, nicht möglich ist. Friedheim u. Mozkin.

Meyerhoffer (*Ber.* **30**, (1897) 1804, auch 1810) erklärt die Tatsache, daß die Verb. $K_2O,As_2O_5,2CrO_3,H_2O$ (nach M.: $K_2Cr_2O_7,As_2O_5,H_2O$) sich beim Umkristallisieren aus W. in der Weise spaltet, daß anfangs $K_2Cr_2O_7$ und erst später wieder das ursprüngliche Salz, und zwar mit wechselndem W.-Gehalt kristallisiert auf Grund der Phasenregel damit, daß sich dasselbe im Umwandlungsintervall befindet; die Verb. $K_2Cr_2O_7,As_2O_5,H_2O$ kann dann nur auftreten, wenn die eine Komponente im Ueberschuß vorhanden ist. Sobald das wasserfreie $K_2Cr_2O_7,As_2O_5$ zu erscheinen beginnt, bleibt die Zus. der Lsg. bei weiterem Einengen konstant, da der Bedarf an W. aus der Verb. $K_2Cr_2O_7,As_2O_5,H_2O$ gedeckt wird, die demgemäß allmählich verschwindet.

C. *Spezielles.* a) $2(NH_4)_2O,As_2O_5,4CrO_3,H_2O$. — Konstitution, vgl. S. 587. Bildungsweisen, vgl. S. 588. — Zur Darst. verdampft man eine Lsg. von 2 Mol. H_3AsO_4 und 1 Mol. $(NH_4)_2Cr_2O_7$ bis zur Sirupdicke und stellt dann über H_2SO_4; es scheidet sich zuerst $(NH_4)_2Cr_2O_7$ aus und dann das Salz. Man befreit es zwischen Asbestpapier oder auf Thon von der Mutterlauge. — Große, dunkelrote, glänzende, prismatische Kristalle. — D.[24] 1.848. — Bleibt beim Erhitzen bis auf 150° unverändert; bei gesteigerter Temp. wird das Salz dunkler und bei 175° tritt Zers. ein: N und H_2O verflüchtigen sich und es hinterbleibt ein grauer, in W. unl. Rückstand von Chromiarsenat und Cr_2O_3. Friedheim u. Mozkin.

		Mozkin. I. Aus $As_2O_5+Cr_2O_7(NH_4)_2$		II. Aus der Mutterlauge von b) erhalten.
$2(NH_4)_2O$	13.79	13.61	13.45	13.66
As_2O_5	30.59	33.77	33.82	30.61
$4CrO_3$	53.82	52.24	52.30	52.72
H_2O	2.39			
$2(NH_4)_2O,As_2O_5,4CrO_3,H_2O$	100.00			

Ist das Salz wasserfrei, was nach der Analyse von I) der Fall zu sein scheint, so muß es $O=\left[As\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O\\ \diagup ONH_4\\ \diagdown(O-CrO_2-O-CrO_2-ONH_4)\end{matrix}\right]_2$ formuliert werden; ber.: 31.32% As_2O_5; 54.50% CrO_3; 14.18% $(NH_4)_2O$. Friedheim.

b) $3(NH_4)_2O,As_2O_5,8CrO_3$. — Bildung und Konstitution vgl. oben. — Rote, glänzende, stark lichtbrechende, zu Rosetten vereinigte Kristalle. — D.[24] 1.772. — Das Verhalten beim Erhitzen und beim Auflösen in W. siehe oben S. 588. — Beim Glühen hinterbleibt ein Gemenge von Chromiarsenat und Cr_2O_3. Friedheim u. Mozkin.

		Mozkin.	
$3(NH_4)_2O$	13.11	12.85	12.82
As_2O_5	19.33	20.42	20.33
$8CrO_3$	67.56	66.61	66.77
$3(NH_4)_2O,As_2O_5,8CrO_3$	100.00	99.88	99.92

III. Arsen, Chrom und Schwefel. A. *Chromisulfarsenit.* — Eine gesättigte Lsg. von As_2S_3 in NaSH gibt mit Chromisalzen einen schmutzig graugelben, getrocknet grüngelben Nd. Dieser schmilzt beim Erhitzen und gibt As_2S_3 ab, während ein glänzender, dunkelgrauer Rückstand verbleibt. Bei stärkerem Erhitzen verflüchtigt sich noch mehr As_2S_3 und es hinterbleibt eine Mischung von viel Cr_2S_3 mit wenig As_2S_3; erhitzt man diese an der Luft, so verbrennt sie unter Entwicklung von SO_2 und As_2O_3 zu Cr_2O_3. Berzelius.

B. *Chromisulfarsenat.* — Na_3AsS_4 erzeugt in Lsgg. von Chromisalzen einen schmutzig-gelben Nd. Berzelius.

IV. Arsen, Chrom und Kalium. A. *Verbindung mit dreiwertigem Chrom. Kaliumchromiarsenat.* $K_3Cr_2(AsO_4)_3$. — Bildet sich beim Schmelzen von Cr_2O_3 mit KH_2AsO_4, dem 20% KCl zugesetzt sind. Mehr KCl hat die B. amorpher Körper zur Folge. — Mit K_2HAsO_4 und K_3AsO_4 entstehen amorphe Salze anderer Zusammensetzung. — Grüne, durchsichtige Prismen. (Vgl. das Aluminiumsalz III, 2, 584.) Lefèvre (*Ann. Chim. Phys.* [6], 27, (1892) 45).

		Lefèvre.	
$3K_2O$	22.07	21.70	21.60
$2Cr_2O_3$	23.94	24.33	24.19
$3As_2O_5$	53.99	53.76	53.45
$K_3Cr_2(AsO_4)_3$	100.00	99.79	99.24

B. *Verbindung mit sechswertigem Chrom. Kaliumchromarsenat.* $2K_2O,As_2O_5,4CrO_3$ *wasserfrei oder mit 1 Mol.* H_2O. — Bildung u. Konstitution s. III, 2, 588. — Zusammenhängende, glänzende, harte Kristalle von der Farbe des $K_2Cr_2O_7$. — D.[24] 2.254. — Verliert bei 55° 0.54% W., bei 120° 0.67%, bei 140° 0.83%, bei 180° 1.09%, bei 200° 2.06%. Ueber wasserentziehenden Körpern wird das Salz nicht wasserärmer. — Schmilzt bei 280° unter Entwicklung von O zu einer durchsichtigen M. und bildet, bis zu beginnender Rotglut erhitzt, ein Gemenge von Chromiarsenat und K_2CrO_4, welch letzteres der Schmelze durch W. entzogen werden kann. — Das Verhalten beim Umkristallisieren und gegen Basen s. III, 2, 588. — Ueber die Bildung aus der Na-Verb., vgl. S. 592. Friedheim u. Mozkin.

Versuche, das K-Salz der Reihe 3 : 1 : 8 durch Umsetzung des NH_4-Salzes mit K_2SO_4 darzustellen, waren erfolglos; es bildeten sich lediglich $K_2Cr_2O_7$ und $KHSO_4$. Friedheim.

		Mozkin.	
	I.		II.
	Aus $2H_3AsO_4 + K_2Cr_2O_7$.		Aus $4H_3AsO_4 + K_2Cr_2O_7$.
$2K_2O$	22.92	22.72	22.52
As_2O_5	28.04	28.21	28.30
$4CrO_3$	49.02	49.12	49.17
$2K_2O,As_2O_5,4CrO_3$	99.98	100.05	99.99

			Mozkin.	
		I.	II.	III.
		$CrO_3 + KH_2AsO_4$.	$4H_3AsO_4 + K_2Cr_2O_7$.	$H_3AsO_4 + K_2Cr_2O_7$.
$2K_2O$	22.43	22.57	22.54	22.30
As_2O_5	27.46	27.82	27.51	27.10
$4CrO_3$	47.97	47.80	47.67	48.03
H_2O	2.14			
$2K_2O,As_2O_5,4CrO_3,H_2O$	100.00			

IV. $2CrO_3$ + K_2HAsO_4.	V. $3CrO_3$ + KH_2AsO_4.	VI. $6H_3AsO_4$ + $K_2Cr_2O_7$.	Ber. für das Salz mit $2H_2O$.	VII. Aus der Na-Verb. durch KCl.	Berechnet für das Salz mit $3H_2O$.
22.47	22.58	21.60	21.96	22.06	21.51
48.44	50.15	45.93	46.96	45.79	45.99
27.00	26.69	29.04	26.86	26.40	26.31
	0.58 (Diff.)	3.43 (Diff.)	4.28	5.75 (Diff.)	6.19
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Bei V) rührt der zu hohe CrO_3-Gehalt von der Ggw. des überschüssigen CrO_3 her. VI) kommt der Formel $2K_2O,As_2O_5,4CrO_3,2H_2O$ näher unter der Annahme, daß etwas As_2O_5 die Substanz begleitet. Friedheim.

C. *Verbindungen von fraglicher Zusammensetzung.* a) *Einwirkungsprodukt von einer wässrigen Lösung von As_2O_3 auf K_2CrO_4.* — Fügt man eine wss. Lsg. von As_2O_3 zu einer solchen von K_2CrO_4, so wird die Lsg. schön grün und erstarrt nach wenigen Minuten zu einer grasgrünen Gallerte, welche, bei 100° getrocknet, sich zu einem grünen Pulver zerreiben läßt. Ll. in SS., das wasserfreie Prod. ist darin swl. Enthält (bei 100° getrocknet) 19.70% K_2O, 28.20% Cr_2O_3, 39.60% As_2O_5, 12.50% H_2O, welche Werte vielleicht der Zus. $4K_2O,3Cr_2O_3,3As_2O_5,20H_2O$ entsprechen. Schweizer (*J. prakt. Chem.* **39**, (1846) 267). — Nach Tarugi (*Gazz. chim. ital.* **27**, (1897) 166) enthält das Prod. nur 10 Mol. H_2O, verliert bei 60° die Hälfte, bei 120° die Gesamtmenge des W. (gef. 9.35% resp. 18.89%; ber. 8.94% resp. 17.88%), ist dunkelgrün, wl. in verd. HCl, leichter in konz., sll. in HNO_3 und Chlorwasser und verliert beim Kochen mit KOH H_3AsO_4 um in b) überzugehen. — Konstitutionsformeln (mit 6-, 4-, 3- und 2-wertigem Cr für diese und die folgenden Verbb. bei Tarugi (*C.-B.* **1897**, II, 724; *J. B.* **1897**, 1886).

b) $K_4Cr_2As_2O_{16},12H_2O$. — Entsteht durch Kochen von a) mit KOH. Dunkles Pulver, das beim Trocknen hellgrün wird. — Löst sich in mäßig konz. Mineralsäuren; geht bei langem Kochen mit Kaliumarsenit und As_2O_3 in c) über. Tarugi.

	Berechnet.	Tarugi. Gefunden.
K	16.70	16.64
Cr	16.83	16.61
As	16.06	15.65
H_2O	23.12	24.24

c) $K_7Cr_3As_5O_{22},24H_2O$. Man kocht b) längere Zeit mit Kaliumarsenit, welches mit As_2O_3 sauer gemacht ist. — Flockiger, ziemlich voluminöser, gelbgrüner Nd., lösl. in verd. warmen Säuren. Liefert beim Kochen mit KOH d). Tarugi.

	Berechnet.	Tarugi. Gefunden.
K	12.27	12.04
Cr	9.98	9.54
As	23.59	23.51
H_2O	27.18	27.38

d) $K_4H_6Cr_3As_2O_{16}$. — Man kocht c) mit KOH, wobei es sich in einen hellgelben Nd., welcher dunkelgrün wird, umwandelt. Nach dem Filtrieren so lange mit KOH auszuwaschen, bis das mit HCl angesäuerte Filtrat mit Thioessigsäure keinen gelben Nd. mehr gibt. Tarugi.

	Berechnet.	Tarugi. Gefunden.
K	21.51	21.01
Cr	20.68	19.55
As	21.67	20.91
H_2O	7.44	7.70

V. Arsen, Chrom und Natrium. A. *Natriumchromiarsenat.* $Na_3Cr_2(AsO_4)_3$. — Bildet sich wie die entsprechende Kaliumverb. (III, 2, 590). Smaragdgrüne, durchsichtige, rhombische Dodekaëder. LEFÈVRE.

		LEFÈVRE.	
$3Na_2O$	15.73		
$2Cr_2O_3$	25.89	25.46	25.76
$3As_2O_5$	58.38	58.06	58.58
$Na_3Cr_2(AsO_4)_3$	100.00		

B. *Natriumchromarsenat.* $2Na_2O,As_2O_5,4CrO_3$. — Findet sich in der Reaktionsflüssigkeit von einem Mol. CrO_3 und einem Mol. NaH_2AsO_4, konnte aber nicht zur Kristallisation gebracht werden; durch Umsetzung mit KCl entsteht die Kaliumverb. mit drei Mol. W. (s. oben S. 588). FRIEDHEIM u. MOZKIN.

Arsen und Wolfram.

Uebersicht: I. *Wolframarsenid*, S. 592. — II. *Arsen, Wolfram und Sauerstoff*, S. 592. — III. *Arsen, Wolfram und Stickstoff.* A. Ammoniumarsenosowolframat, S. 595. — B. Ammoniumarsenwolframate, S. 595. — IV. *Wolframchloroarsenid*, S. 597. — V. *Arsen, Wolfram und Kalium.* A. Kaliumarsenwolframate, S. 597. — B. Kaliumarsenosoarsenwolframat, S. 597. — C. Kaliumarsenosophosphorwolframate, S. 598. — VI. *Arsen, Wolfram und Natrium.* A. Natriumarsenosowolframat, S. 598. — B. Natriumarsenwolframate, S. 598. — C. Kaliumnatriumarsenosophosphorwolframat, S. 598. — VII. *Arsen, Wolfram und Baryum.* A. Baryumarsenosowolframat, S. 599. — B. Baryumarsenwolframat, S. 599.

I. Wolframarsenid. WAs_2. — Man leitet mit entwässertem $CuSO_4$ getrockneten AsH_3 über in einem Glasrohr befindliches WCl_6. Sobald die Luft verdrängt ist, erwärmt man vorsichtig auf 150 bis 200°, und nach Verlauf einer Stunde allmählich auf 350°. Wenn das aus dem Rohre entweichende Gas Lackmus nicht mehr rötet, so läßt man im AsH_3-Strom erkalten und erhitzt zur Vertreibung des beigemengten freien Arsens im H-Strome im Oelbade auf 300 bis 325° bis zur Gewichtskonstanz. — Schwarz, kristallinisch, unl. in W. und anderen Lösungsmitteln. — $D.^{18}$ 6.9°. — An der Luft bei gewöhnlicher Temp. unveränderlich; verbrennt bei dunkler Rotglut zu As_2O_3 und WO_3. — H reagiert erst bei 400 bis 450°, wobei sich As allmählich verflüchtigt und schließlich metallisches W. zurückbleibt. — Cl gibt schon unterhalb Dunkelrotglut leicht $AsCl_3$ und WCl_6. — O führt unter Erglühen in WO_3 über. — S gibt bei Siedetemp. Bisulfid. — P gibt Phosphid. — HFl und HCl sind selbst beim Kochen wirkungslos. Eine Mischung von HFl und HNO_3 löst schon in der Kälte völlig, Königswasser ebenso beim Kochen, wobei ein Nd. von WO_3 ausfällt. Heiße HNO_3 oxydiert energisch zu WO_3, H_2SO_4 wird beim Erwärmen zu SO_2 reduziert. — Lsgg. von KOH oder NaOH wirken nicht; geschmolzenes KOH und NaOH zersetzen leicht, wobei sich anfangs braunes WO_2 ausscheidet, das bei weiterem Erhitzen verschwindet, da sich Wolframat und Arsenat bildet. $KNO_3 + K_2CO_3$ zersetzt sehr energisch. Erhitzt man WAs_2 unter Luftabschluß mit Cu bis zum Schmelzen des letzteren, so entsteht W und Cu_3As_2. DEFACQZ (*Compt. rend.* **132**, (1901) 138).

		DEFACQZ.	
W	55.09	54.98	54.56
As	44.91	44.35	45.28
WAs_2	100.00	99.33	99.84

II. Arsen, Wolfram und Sauerstoff. *Uebersicht:* A. *Allgemeines.* a) Arsenosowolframate, S. 593. — b) Arsenwolframate, S. 593. — c) Arsenosoarsenwolframate, S. 594. — B. *Arsenwolframsäuren.* a) $As_2O_5,9WO_3,14H_2O$, S. 594. — b) $As_2O_5,18WO_3,xH_2O$, S. 595.

A. *Allgemeines.* — Man kennt hierhergehörende Verbb., welche sich vom As^{III} und As^{V} ableiten. Die ersteren sind die sog. *Arsenosowolframate*, die

letzteren die sog. *Arsenwolframate.* Ferner existieren *Arsenosoarsenwolframate.*

a) *Arsenosowolframate.* — Ihre allgemeine Formel ist mR_2O,nAs_2O_3,oWO_3; n ist meistenteils >1; zugehörende sog. freie Säuren sind unbekannt. — *Bildung.* — Die Alkalisalze entstehen beim Kochen von Alkaliwolframaten mit überschüssigem As_2O_3. — Beim Erkalten scheiden sich zuweilen außer den Arsenosowolframaten reguläre Kristalle von As_2O_3 aus. — *Eigenschaften.* — Kristallinisch, farblos oder gelblich. — Verlieren beim Erhitzen As_2O_3. — Die Alkalisalze (vgl. S. 595 u. S. 598) sind ll. in W.; einige scheinen beim Umkristallisieren unter Abscheidung von As_2O_3 zersetzt zu werden. Zuweilen bewirkt auch der Zusatz eines Schwermetallsalzes die Ausfällung von As_2O_3. — In saurer Lsg. werden sie nicht leicht oxydiert, in alkalischer jedoch nehmen sie O schon aus der Luft auf und werden namentlich durch Cl und Br rasch in Arsenwolframate übergeführt. — Die Chloride der Erdalkalimetalle rufen in den wss. Lsgg. der Alkalisalze weiße, flockig-kristallinische Ndd. hervor. $HgNO_3$ gibt einen gelben, beim Erhitzen dunkler werdenden Nd. $AgNO_3$ fällt weiß. $MnSO_4$ bewirkt keine Fällung, aber aus der gelben Lsg. scheiden sich nach einiger Zeit schöne Kristalle aus. Ammonium- und Kaliumarsenat bewirken die Ausscheidung weißer, kristallinischer Ndd., der Arsenosoarsenwolframate (III, 2, 597). Gibbs (*Am. Chem. J.* **7**, (1885) 313).

b) *Arsenwolframate.* — Von W. Gibbs zuerst 1880 dargestellt. — Es sind hier sowohl basishaltige Verbb., als auch sog. freie Säuren bekannt — vielleicht von der Reihe γ), sicher von derjenigen ζ) — und zwar kann man, nach dem Verhältnis $As_2O_5 : WO_3$ geordnet, die folgenden Reihen unterscheiden:

α) $As_2O_5 : WO_3 = 1:3$	ζ) $As_2O_5 : WO_3 = 1:18$
β) „ „ $= 1:6$	η) „ : „ $= 1:21$
γ) „ „ $= 1:9$	ϑ) „ : „ $= 1:22$
δ) „ „ $= 1:14$	ι) „ : „ $= 1:24$
ε) „ „ $= 1:17$	

Vielfach gliedern sich die Körper an die Arsen- und Phosphormolybdate (vgl. III, 1) an und sind, wie diese, höchst wahrscheinlich als durch Kondensation entstandene Verbb. anzusehen.

α) $As_2O_5 : WO_3 = 1:3$. — Das Na-Salz, $3Na_2O,As_2O_5,3WO_3,20H_2O$, entsteht beim Vermischen sehr konz. Lsgg. von 1 T. H_3AsO_4 und 4 T. Na_2WO_4. Lefort (*Compt. rend.* **92**, (1881) 1461).

β) $As_2O_5 : WO_3 = 1:6$. — Die Alkalisalze entstehen bei der Einw. von Monoalkalimetallarsenat auf Parawolframate resp. neutrale Wolframate. Das K-Salz enthält 3 Mol. Basis, das NH_4-Salz 4 Mol. Gibbs (*Proc. Am. Acad.* **16**, (1880) 134).

γ) $As_2O_5 : WO_3 = 1:9$. — Basishaltige Verbindungen dieser Zus. sind nicht bekannt, sondern nur eine Säure $As_2O_5,9WO_3,14H_2O$ (vgl. unter B, a).

δ) $As_2O_5 : WO_3 = 1:14$. — Ein Ammoniumsalz entsteht aus der ammoniakalischen Lsg. der Säure γ). Fremery (*Diss., Freiburg,* **1884**; *Ber.* **17**, (1884) 296).

ε) $As_2O_5 : WO_3 = 1:17$. — Basishaltige Verbindungen, $5R_2O,As_2O_5,17WO_3$, entstehen aus den „Luteoarsenwolframaten" ζ) durch Kochen mit Bikarbonaten. — Diese Salze hatte Kehrmann (*Ann.* **245**, (1888) 54) als solche einer Arsenwolframsäure, $H_3AsW_8O_{29}$, aq., angesehen; aus späteren Abhandlungen über die Phosphorwolframsäuren (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 142; **6**, (1894) 386; **7**, (1894) 410) geht jedoch die obige Zus. hervor. — Dargestellt wurden ein NH_4- und ein K-Salz. Kehrmann (*Z. anorg. Chem.* **22**, (1900) 293). — Die Salze sind farblos. — Mineralsäuren spalten sie unter B. der gelben Salze der Reihe ζ) Alkalien wirken ebenfalls spaltend. Kehrmann (*Z. anorg. Chem.* **7**, (18

ζ) $As_2O_5 : WO_3 = 1 : 18$. — Es existiert sowohl die freie Säure, das Analogon der sog. Luteophosphorwolframsäure, als basishaltige Verbb., vgl. unter B, b).

η) $As_2O_5 : WO_3 = 1 : 21$. — Spaltet man das NH_4-Salz 3 : 1 : 24 mit Ammoniumkarbonat, wie bei dem Ba-Salz 7 : 1 : 22 beschrieben, und versetzt die Lsg. des so erhaltenen NH_4-Salzes 7 : 1 : 22 mit verd. HCl bis zur deutlich sauren Rk., so erhält man nach dem Abfiltrieren und Aussalzen mit NH_4Cl einen weißen, kristallinischen, in W. ll. Nd., der wahrscheinlich das NH_4-Salz der Säure 3 : 1 : 21 ist, wegen seiner leichten Zersetzlichkeit aber nicht näher untersucht werden konnte. KEHRMANN (*Z. anorg. Chem.* 22, (1900) 290).

ϑ) $As_2O_5 : WO_3 = 1 : 22$. — Spaltet man das NH_4-Salz 3 : 1 : 24 mit Ammoniumkarbonat, so erhält man nach Zusatz von $BaCl_2$ ein Ba-Salz der Reihe 7 : 1 : 22, aus welchem durch doppelte Umsetzung mit Sulfaten auch andere (nicht untersuchte) Metallsalze dargestellt werden können. Dieselben werden durch Zusatz von Säure zersetzt, wahrscheinlich unter B. einer Salzreihe 3 : 1 : 21 (η). KEHRMANN (*Z. anorg. Chem.* 22, (1900) 288).

ι) $As_2O_5 : WO_3 = 1 : 24$. — Das NH_4-Salz, $3(NH_4)_2O,As_2O_5,24WO_3$, aq., erhält man durch Ansäuern einer Mischung von 1 Mol. H_3AsO_4 und 12 oder mehr Mol. Na_2WO_4 mit HCl und Versetzen der gelben, klaren Lsg. mit NH_4Cl; beim Erhitzen scheidet sich das Salz als weißer Nd. aus. KEHRMANN (*Z. anorg. Chem.* 7, (1894) 420). — Es löst sich beim Erwärmen mit Königswasser auf dem Wasserbade teilweise, aber niemals ganz auf; die filtrierte Lsg. enthält jedenfalls die freie Säure, da sie mit NH_4Cl das Ammoniumsalz regeneriert, beim Eindampfen zers. sie sich aber unter Abscheidung von hydratischem WO_3 vollkommen. — Man kennt nur das NH_4-Salz; die Darst. des Ba-, K- und Na-Salzes gelang nicht. KEHRMANN (*Z. anorg. Chem.* 22, (1900) 287).

c) *Arsenosoarsenwolframate.* — Ihre allgemeine Formel ist mR_2O,nAs_2O_3, oAs_2O_5,pWO_3. — Die K-Verbb. bilden sich bei Zusatz von KH_2AsO_4 zu einer filtrierten Lsg. von Natriumarsenosowolframat und KBr. — Weißes kristallinisches Pulver, schwer lösl. in Wasser. $BaCl_2$ gibt in der Lsg. einen flockig-kristallinischen Nd., ebenso $AgNO_3$. $HgNO_3$ gibt beim Kochen einen hellgelben, kristallinischen Nd. GIBBS (*Am. Chem. J.* 7, (1885) 336).

B. *Arsenwolframsäuren.* a) $As_2O_5,9WO_3,14H_2O$. — Bildet sich durch Zers. von $BaWO_4$, das in einer Arsensäurelsg. ($As_2O_5 : WO_3 = 2 : 9$) suspendiert ist, mit H_2SO_4 und Verdampfen im Vakuum. Goldgelbe, sechsseitige, gestreckte Täfelchen. — Verwittert nicht über H_2SO_4; verliert alles W. beim Erhitzen bis zur schwachen Rotglut und ist dann weder in W. noch in NH_3 lösl. — Nimmt an der Luft infolge von Reduktion eine grünliche Farbe an. — Die wasserhaltige Säure löst sich leicht und ohne Zers. in Wasser; $D.^{16}$ der gesättigten wss. Lsg.: 3.279. — NH_3 bewirkt eine schleimige Fällung; eine ammoniakalische Lsg. erhält man aber durch tropfenweisen Zusatz von NH_3 zur beinahe zum Sieden erhitzten wss. Lsg. — Wird durch H_2S und KJ in saurer Lsg. nicht reduziert; ebensowenig wird das As_2O_5 beim Erhitzen im HCl-Strom in $AsCl_3$ verwandelt. — Aus der ammoniakalischen Lsg. fällen Mg-Salze $(NH_4)MgAsO_4$. — Sich [illegible]on dieser „Säure“ ableitende „Salze“ sind nicht bekannt. Beim Versetzen [illegible]r wss. Lsg. der Säure mit Alkalinitraten entstehen Arsenwolframate, [illegible] denen aber As_2O_5 und WO_3 in anderem Verhältnis als in der Säure [illegible]hen: beim K, NH [illegible] u ve[illegible] $As_2O_5 : WO_3 = 1 : 18$, beim [illegible] wie 1 : 15, beim [illegible] ug.-Diss., *Freiburg* 1884;

Ber. **17** (1884) 296.) Fremery fand zwar beim K und NH_4 das Verhältnis 1 : 19, doch ist nach den Untersuchungen Kehrmanns (*Ann.* **245** (1888) 50) das Verhältnis 1 : 18 wahrscheinlicher. — Mit Karbonaten entstehen keine Salze. Fremery.

Diese Säure ist nach Kehrmann (*Ann.* **245**, (1888) 50) ein Gemenge der Säure b) und einer anderen nicht näher untersuchten Säure; die Trennung beider erreicht man mittels der Kaliumsalze.

		Fremery.
As_2O_5	8.93	8.87
$9WO_3$	81.23	81.02
$14H_2O$	9.84	9.87
$As_2O_5,9WO_3,14H_2O$	100.00	99.76

b) $As_2O_5,18WO_3,xH_2O$. (*Luteoarsenwolframsäure* Kehrmann's.) — Das Analogon der Luteophosphorwolframsäure. — Kehrmann bezeichnete früher (*Ann.* **245**, (1888) 53) die Säure als α-Anhydroluteoarsenwolframsäure und formulierte sie $H_3AsW_9O_{28},16H_2O$; nach seinen späteren Untersuchungen kommt ihr die obige Formel zu. — Wird aus dem NH_4-Salz durch Kochen mit Königswasser dargestellt. — Gelbe, sechsseitige Tafeln. — Ll. in Wasser. — Alkalichloride bewirken keine Fällung; $BaCl_2$ bewirkt in konz. Lsg. Ausscheidung des Baryumsalzes in Schuppen; $ZnSO_4$, $CdSO_4$, $CuCl_2$, $HgCl_2$, $Pb(NO_3)_2$, $AgNO_3$ sind ohne Einfluß; $HgNO_3$ ruft einen hellgelben, kristallinischen Nd. hervor; Thalliumsulfat desgleichen; $SnCl_2$, $SnCl_4$, $SbCl_5$ bringen keine Veränderung hervor; Methylamin, Dimethylamin fällen nicht; Chinolin fällt einen flockigen, gelblichweißen, schwer lösl. Nd.; Anilin einen ebensolchen, beim Erwärmen sich lösenden Nd.; Paratoluidin bewirkt die Ausscheidung gelblichweißer Tröpfchen, die sich beim Erhitzen lösen, worauf beim Erkalten das Salz in Nadeln anschießt; β-Naphtylamin scheidet ein Oel aus, das rasch fest wird. Kehrmann (*Z. anorg. Chem.* 7, (1894) 426). — Die basishaltigen Verbb. entsprechen der Formel 3 : 1 : 18 : xaq. Die Alkalisalze entstehen beim Kochen von Na_2WO_4 mit überschüssiger wss. H_3AsO_4, Kehrmann, aus der Säure 1 : 9 durch Einw. von Nitraten, Fremery, Kehrmann, und aus den Salzen 5 : 1 : 17 durch Säuren, Kehrmann. Sie sind gelb. Mineralsäuren sind ohne Einw.; Alkalien zersetzen sie. Karbonate zersetzen die Salze nach: $3R_2O,As_2O_5,18WO_3 + 3R_2CO_3 = 5R_2O,As_2O_5,17WO_3 + R_2WO_4 + 3CO_2$. Kehrmann (*Z. anorg. Chem.* 22, (1900) 290.)

Die Analyse der Säure ergab das Verhältnis $H_3AsO_4 : WO_3$ 1 : 8.82 und 1 : 8.77. Kehrmann.

III. Arsen, Wolfram und Stickstoff. A. *Ammoniumarsenosowolframat.* $7(NH_4)_2O,2As_2O_3,18WO_3,18H_2O$. — (Vgl. III, 2, 593.) — Man fügt zur Lsg. des Na-Salzes (vgl. S. 598) NH_4Cl, worauf sich das Salz nach einiger Zeit ausscheidet. — Hellgelbe, beinahe farblose Kristalle. Können ohne Zers. aus W. umkristallisiert werden. Gibbs (*Am. Chem. J.* **7**, (1885) 336).

			Gibbs.
$7(NH_4)_2O$	364	6.92	6.78
$2As_2O_3$	396	7.53	7.65
$18WO_3$	4176	79.39	79.09
$18H_2O$	324	6.16	6.48
$7(NH_4)_2O,2As_2O_3,18WO_3,18H_2O$	5260	100.00	100.00

B. *Ammoniumarsenwolframate.* a) $4(NH_4)_2O,As_2O_5,6WO_3,5H_2O$. — Scheidet sich aus einer Mischung der Lsgg. von Ammoniumarsenat und Na_2WO_4 nach einiger Zeit aus. — Weißes, kristallinisches Pulver. Ll. in h. W.; beim Verdunsten dieser Lsg. bleibt eine weiße, amorphe M., aus deren Lsg. durch HNO_3 ein weißer, kristallinischer Nd. gefällt wird. Gibbs (vgl. III, 2, 593).

b) $7(NH_4)_2O,As_2O_5,14WO_3,17H_2O$. — Möglicherweise ein Doppelsalz: $(NH_4)_4W_5O_{17},OAs:(ONH_4)_2(OWO_3WO_3NH_4),8.5H_2O$. — Aus der, wie (III,

2, 594) beschrieben dargestellten, ammoniakalischen Lsg. der Säure II, B, a) scheidet sich beim Einengen und Erkalten ein Nd. aus, der in Berührung mit der überstehenden Flüssigkeit teilweise kristallinisch wird. — Kleine, weiße Kristalle, anscheinend tetragonale Pyramiden. — Schwer lösl. selbst in sd. Wasser. FREMERY.

		FREMERY.
$7(NH_4)_2O$	8.77	8.74
As_2O_5	5.56	5.49
$14WO_3$	78.30	78.49
$17H_2O$	7.37	7.37
$7(NH_4)_2O,As_2O_5,14WO_3,17H_2O$	100.00	100.09

c) $5(NH_4)_2O,As_2O_5,17WO_3,8H_2O$. — 30 g des NH_4-Salzes 3 : 1 : 18 (vgl. unter d)) werden in wenig k. W. gelöst und tropfenweise eine konz. Lsg. von Ammoniumkarbonat hinzugefügt, bis die Mutterlauge nahezu farblos ist. Es scheiden sich sofort glitzernde, weiße Kriställchen aus, die abgesaugt und mit wenig eiskaltem W. gewaschen werden. Sie können aus W. von 80 bis 90° umkristallisirt werden, wobei man sie in dicken, glänzend-weißen, halbdurchsichtigen Kristallen erhält. Beim Kochen der Lsg. entweicht NH_3. KEHRMANN (*Z. anorg. Chem.* 22, (1900) 293.) Das Verhältnis $As_2O_5 : WO_3$ war = 1 : 16.80 und 1 : 16.55. Der NH_3-Gehalt betrug 3.75 und 3.71 %; ber. für $5(NH_4)_2O,As_2O_5,17WO_3,8H_2O$, 3.72 % KEHRMANN.

d) $3(NH_4)_2O,As_2O_5,18WO_3$ *mit* 14 *oder* 18 *Mol.* H_2O. (*Ammoniumarsenluteowolframat*). Von KEHRMANN (*Ann.* 245, (1888) 53) $(NH_4)_3AsW_9O_{28},nH_2O$ formuliert, später von obiger Zus. gefunden, vgl. III, 2, 595; das von FREMERY aus der Säure II, B, a) und NH_4NO_3 dargestellte und $3(NH_4)_2O,As_2O_5,19WO_3,18H_2O$ formulierte Salz ist wahrscheinlich auch hierher zu rechnen. — 1. Man kocht Na_2WO_4 mit überschüssiger H_3AsO_4. — 2. Man fügt zu einer Lsg. der Säure II, B, a) NH_4NO_3, engt ein und kristallisiert das ausgeschiedene Salz aus W. um. FREMERY. — 3. Eine heiß gesättigte wss. Lsg. von 100 g krist. Natriumwolframat wird allmählig mit sirupöser H_3AsO_4 versetzt, bis die Lsg. stark saure Rk. und gelbliche Farbe zeigt, worauf nochmals die Hälfte der bereits zugefügten H_3AsO_4 zugesetzt wird. Darauf wird unter Ersatz des verdampfenden W. solange zum Sieden erhitzt, bis sich die Intensität der bald auftretenden citronengelben Farbe nicht mehr ändert, und schließlich das NH_4-Salz mit festem NH_4Cl ausgesalzen. Es wird dann mehrfach in W. gelöst und wieder ausgesalzen, schließlich aus reinem W. umkristallisiert. KEHRMANN (*Z. anorg. Chem.* 22, (1900) 291.) — Gelbe bis gelbgrüne, bis 1 cm lange, FREMERY, trikline Kristalle, isomorph mit dem K-Salz und dem Luteophosphorwolframat. KEHRMANN, FREMERY. Verwittert an der Luft. FREMERY.

		FREMERY.
$3(NH_4)_2O$	3.05	3.08
As_2O_5	4.50	4.52
$19WO_3$	86.12	86.77
$18H_2O$	6.33	6.35
$3(NH_4)_2O,As_2O_5,18WO_3,18H_2O$	100.00	100.72

Die Formel $3(NH_4)_2O,As_2O_5,19WO_3,18H_2O$ würde erfordern: 3.20 $(NH_4)_2O$, 4.71 As_2O_5, 85.46 WO_3, 6.63 H_2O. Weitere Analysen: KEHRMANN (*Z. anorg. Chem.* 22 (1900) 292). Der dort gefundene NH_3-Gehalt beträgt 2.07 %, ber. für ein Salz mit 14 Mol. H_2O 2.12 %.

e) $3(NH_4)_2O,As_2O_5,21WO_3,xH_2O$. — Entstehung vgl. S. 594 unter η). Wegen seiner Zersetzlichkeit nicht näher untersucht. KEHRMANN.

f) $3(NH_4)_2O,As_2O_5,24WO_3,12H_2O$. (*Ammoniumarsenduodeciwolframat*). — Eine konz. wss. Lsg. von 8 Mol. Na_2WO_4, aq. wird bei gewöhnl. Temp. mit 1 Mol. H_3AsO_4 vermischt, und hierzu tropfenweise unter Umrühren verd. HCl gesetzt, wobei sich der momentan entstehende Nd. von Wolframtrioxydhydrat schnell löst. Sobald die Rk. stark sauer ist, vermischt man

die abgekühlte Flüssigkeit mit ziemlich viel reinem, festem NH_4Cl und erhitzt langsam zum Sieden. Alsbald fällt ein schwerer Nd. aus, der durch Dekantation und Waschen mit HCl-haltiger NH_4Cl-Lsg. gereinigt wird. — Blendend weißes, schweres, mikrokristallinisches Pulver, ähnlich dem analogen Phosphorwolframat, aber leichter lösl. als dieses. Ueber Spaltung mit Ammoniumkarbonat vgl. S. 594 unter ϑ). KEHRMANN (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 420; **22**, (1900) 285). Bei drei Analysen verhielt sich $As_2O_5 : WO_3$ wie 1 : 23.49; 1 : 24.0; 1 : 23.61; NH_3 gef. 1.60; 162; ber. 1.65. KEHRMANN.

IV. Wolframchloroarsenid. W_2AsCl_9. — Man kondensiert in einem Rohr 5 bis 7 ccm AsH_3 auf einigen g WCl_6, schmilzt zu und erhitzt zwei Stunden auf 60 bis 72°, wobei das Prod. erstarrt. — Bläulichschwarze, kleine Kristalle, dem WCl_6 ähnelnd. Sehr hygroskopisch, sich an der Luft langsam zersetzend. Zers. sich mit W. in HCl und einen grünlichen Körper. Löst sich nicht in völlig wasserfreiem A., Ae., CS_2, C_6H_6, CCl_4 oder Terpentinöl. Reagiert energisch mit Säuren, besonders mit HNO_3, die schon in der Kälte gelbes Wolframtrioxydhydrat abscheidet. Ll. in Kali- oder Natronlauge. DEFACQZ (*Compt. rend.* **132**, (1901) 138).

		DEFACQZ. Mittel.
W	48.28	47.36
As	9.83	10.21
Cl	41.89	41.80
W_2AsCl_9	100.00	99.37

V. Arsen, Wolfram und Kalium. A. *Kaliumarsenwolframate.* — a) $3K_2O,As_2O_5,6WO_3,3H_2O$. Man fügt zu einer Lsg. von Kaliumparawolframat eine solche von KH_2AsO_4. — Weißer, sehr feinkörniger Nd. — Ll. in KOH. GIBBS (*Proc. Am. Acad.* **16**, (1880) 134).

b) $5K_2O,As_2O_5,17WO_3,22H_2O$. (Vgl. III, 2, 593.) Durch Kochen von c) mit $KHCO_3$. Darst. wie die des analogen NH_4-Salzes. Nach dem Umkristallisieren aus sd. W. atlasglänzende, schneeweiße Blättchen, in k. W. kaum lösl. SS. verwandeln größtenteils in c). KEHRMANN (*Z. anorg. Chem.* **22**, (1900) 295).

	ber. für $5K_2O,As_2O_5,17WO_3$	KEHRMANN. Mittel.
K_2O	10.12	10.13
As_2O_5	4.95	4.99

Enthielt im Mittel 7.69 % H_2O, ber. für 22 Mol. 7.85. KEHRMANN.

c) $3K_2O,As_2O_5,18WO_3,14H_2O$. (*Kaliumluteoarsenwolframat*). (Vgl. III, 2, 595.) — Von KEHRMANN früher α-anhydroluteoarsenwolframs. Kalium genannt und $K_8AsW_8O_{28},8H_2O$ formuliert, in späteren Abhandlungen (*Z. anorg. Chem.* 7, (1894) 408) mit der obigen Formel belegt. — 1. Durch Erhitzen von K_2WO_4 mit überschüssiger wss. H_3AsO_4. KEHRMANN. — 2. Aus der Säure 1 : 9 und KNO_3. FREMERY (vgl. III, 2, 594). — 3. Durch Aussalzen der wss. Lsg. der freien Säure oder des NH_4-Salzes mit KCl, Lösen des Nd. und wiederholtes Aussalzen mit KCl. KEHRMANN (*Z. anorg. Chem.* **22**, (1900) 293). — Citronengelbe, über gelbgrün in grün übergehende Kristalle des triklinen Systems; isomorph mit der entsprechenden K- und NH_4-Phosphorwolframverbindung. STUHLMANN (*Ann.* **245**, (1888) 54). Verwittert rasch an der Luft. FREMERY, KEHRMANN.

	Ber. von KEHRMANN.	KEHRMANN. nach 1.	FREMERY. nach 2.	KEHRMANN. nach 3.
$3K_2O$	5.71	6.55	5.54	5.64
As_2O_5	4.65	4.90	4.39	4.75
$18WO_3$	84.63	82.28	84.82	
$14H_2O$	5.01	5.60	5.36	5.32
$3K_2O,As_2O_5,18WO_3,14H_2O$	100.00	99.33	100.11	

B. *Kaliumarsenosoarsenwolframat.* $10K_2O,As_2O_3,4As_2O_5,21WO_3,26H_2O$. — Bildung und Eigenschaften siehe oben III, 2, 593.

			Gibbs.	
$10K_2O$	940	12.70	13.09	
As_2O_3	198	2.68	2.62	
$4As_2O_5$	920	12.43	12.36	
$21WO_3$	4872	65.86	65.72	65.37
$26H_2O$	468	6.33		
$10K_2O,As_2O_3,4As_2O_5,21WO_3,26H_2O$	7398	100.00		

C. *Kaliumarsenosophosphorwolframate.* a) $10K_2O,14As_2O_3,3P_2O_5,32WO_3,28H_2O$. — Man kocht Kaliumphosphorwolframat mit überschüssigem As_2O_3. Aus dem Filtrat scheiden sich nach längerer Zeit kleine, grünlichgelbe Kristalle aus. Diese sind ll. in h. Wasser. Gibbs (*Am. Chem. J.* **7**, (1885) 334).

			Gibbs.
$10K_2O$	944	7.82	7.58
$14As_2O_3$	2772	22.96	22.97
$3P_2O_5$	426	3.53	3.57
$32WO_3$	7424	61.51	61.72
$28H_2O$	504	4.18	4.27
$10K_2O,14As_2O_3,3P_2O_5,32WO_3$	12045	100.00	100.11

b) $7K_2O,As_2O_3,4P_2O_5,60WO_3,55H_2O$. — Man fügt HCl zu einer Lsg. von Natriumarsenosowolframat und Kaliumphosphat; nach einiger Zeit scheiden sich aus der Flüssigkeit hellgelbe Kristalle aus. Lösl. in h. W., wie es scheint unter Zersetzung. Gibbs.

			Gibbs.
$7K_2O$	661	4.04	
As_2O_3	198	1.21	1.20
$4P_2O_5$	568	3.48	3.43
$60WO_3$	13920	85.21	85.38
$55H_2O$	990	6.06	5.99
$7K_2O,As_2O_3,4P_2O_5,60WO_3,55H_2O$	16337	100.00	

VI. Arsen, Wolfram und Natrium. A. *Natriumarsenosowolframat.* $9Na_2O,8As_2O_3,16WO_3,55H_2O$. (Vgl. III, 2, 593.) Man löst As_2O_3 im Ueberschuß in einer Natriumwolframatlsg. ($Na_2O : WO_3 = 4 : 10$) und verdampft das Filtrat zur Sirupdicke. — Farblose, prismatische Kristalle; ll. in W.; ohne Zers. umkristallisierbar. Gibbs.

				Gibbs.	
$9Na_2O$	558	8.16		8.04 (Diff.)	
$8As_2O_3$	1584	23.14	23.05	23.10	23.01
$16WO_3$	3712	54.23	54.28		54.46
$55H_2O$	990	14.47		14.54	
$9Na_2O,8As_2O_3,16WO_3,55H_2O$	6844	100.00			

B. *Natriumarsenwolframate.* a) $3Na_2O,As_2O_5,3WO_3,20H_2O$. (Vgl. III, 2, 593). — Weißes, amorphes Pulver, In W. leicht lösl. Lefort (*Compt. rend.* **92**, (1881) 1461).

b) $3Na_2O,As_2O_5,18WO_3,nH_2O$. (*Natriumluteoarsenwolframat*). — Ist nach Kehrmann (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 434) das gelbe Salz, welches Lefort durch Kochen von 1 T. H_3AsO_4 mit 2 T. Na_2WO_4 erhielt und für eine Metaluteowolframsäure ansah. — Ll. in W. und Alkohol. Lefort.

C. *Kaliumnatriumarsenosophosphorwolframat.* $5K_2O,Na_2O,2As_2O_3,2P_2O_5,12WO_3,15H_2O$. — Eine h. Lsg. von $2Na_2O,P_2O_5,24WO_3,27H_2O$ löst As_2O_3 zu einer fast farblosen Flüssigkeit, aus welcher sich durch Zusatz von KBr ein Oel ausscheidet, das zu einer hellgelben, durchsichtigen M. eintrocknet. Gibbs.

			Gibbs.
$5K_2O$	472	11.06	11.03
Na_2O	62	1.45	1.48
$2As_2O_3$	396	9.28	8.67
$2P_2O_5$	284	6.65	6.74
$12WO_3$	2784	65.24	65.69
$5K_2O,Na_2O,2As_2O_3,2P_2O_5,12WO_3,15H_2O$	4268	100.00	100.02

VII. Arsen, Wolfram und Baryum. A. *Baryumarsenosowolframat.* $4BaO,As_2O_3,9WO_3,21H_2O$. (Vgl. III, 2, 593.) — Wird aus einer Lsg. von VI, C) durch $BaCl_2$ gefällt. — Weißes, kristallinisches Pulver, in W. sehr schwer lösl. Gibbs.

			Gibbs.
4BaO	612	18.68	18.28
As_2O_3	198	6.04	6.23
$9WO_3$	2088	63.74	63.80
$21H_2O$	378	11.54	11.69
$4BaO,As_2O_3,9WO_3,21H_2O$	3276	100.00	100.00

B. *Baryumarsenwolframat.* $7BaO,As_2O_5,22WO_3,54H_2O$. — 20 g $3(NH_4)_2O,As_2O_5,24WO_3,12H_2O$ werden in 100 ccm W. suspendiert, zu gelindem Sieden erhitzt, und tropfenweise mit einer 5%igen Lsg. von Ammoniumkarbonat versetzt, bis der Nd. fast gelöst ist. Hierauf werden 5 g $BaCl_2,2H_2O$ hinzugefügt, noch heiß filtriert, und dann abgekühlt. — Sehr bald bilden sich reichliche, große Doppelpyramiden, die aus kleinen, glänzend weißen Oktaedern zusammengesetzt sind. Zur Reinigung mehrfach in h. W. zu lösen und mit $BaCl_2$ auszusalzen. Kehrmann (*Z. anorg. Chem.* **22**, (1900) 288).

	Entwässert.	Kehrmann. Mittel.
BaO	16.72	16.63
As_2O_5	3.59	3.55
WO_3	79.69	
$7BaO,As_2O_5,22WO_3$	100.00	

Das nicht entwässerte Salz enthielt im Mittel 13.20% H_2O, ber. für 54 H_2O: 13.17.

Arsen und Molybdän.

Uebersicht: I. *Arsen, Molybdän und Sauerstoff.* A. Arsensaures Molybdänsesquioxyd, S. 599. — B. Arsensaures Molybdändioxyd, S. 599. — C. Arsen und sechswertiges Molybdän, S. 599. — II. *Arsen, Molybdän und Stickstoff.* A. Ammoniumarsenosomolybdat, S. 608. — B. Ammoniumarsenmolybdate, S. 608. — III. *Arsen, Molybdän und Schwefel,* S. 612. — IV. *Arsen, Molybdän und Kalium,* S. 613. — V. *Rubidiumarsenmolybdate,* S. 618. — VI. *Cäsiumarsenmolybdate,* S. 618. — VII. *Lithiumarsenmolybdate,* S. 618. — VIII. *Arsen, Molybdän und Natrium,* S. 619. — IX. *Arsen, Molybdän und Baryum,* S. 622. — X. *Arsen, Molybdän und Strontium,* S. 623. — XI. *Arsen, Molybdän und Calcium,* S. 623. — XII. *Arsen, Molybdän und Magnesium,* S. 624.

I. Arsen, Molybdän und Sauerstoff. A. *Arsensaures Molybdänsesquioxyd.* — Verhält sich ganz wie das Phosphat. Berzelius (*Pogg.* **6**, (1825) 346).

B. *Arsensaures Molybdändioxyd.* a) *Sekundäres?* — Durch Fällung des Chlorids mit Na_2HAsO_4.

b) *Primäres?* — Das Hydrat des MoO_2 löst sich in überschüssiger H_3AsO_4; die Lsg. hat große Neigung, blau zu werden; sie wird durch NH_3 zunächst tiefrot gefärbt, wird aber allmählich wieder farblos. Berzelius.

C. *Arsen und sechswertiges Molybdän.* *Uebersicht:* a) *Allgemeines,* S. 599. — b) *Arsenmolybdänsäuren.*

α) $As_2O_5,6MoO_3$ mit 10 bzw. 18 Mol. H_2O. I. Bildung, S. 602. — II. Darstellung, S. 602. — III. Hydrate, S. 602. — IV. Verhalten der wäßrigen Lösung gegen Reagentien, S. 603. — V. Konstitution, S. 603. — VI. Salze, S. 603.

β) $As_2O_5,18MoO_3$ mit 28 bzw. 39 Mol. H_2O. I. Bildung, S. 605. — II. Darstellung, S. 605. — III. Hydrate, S. 605. — IV. Verhalten der wäßrigen Lösung gegen Reagentien, S. 606. — V. Konstitution, S. 606. — VI. Salze, S. 606.

a) *Allgemeines.* — Man kennt „Arsenosomolybdate" von der allgemeinen Formel $mR_2O,nAs_2O_3,oMoO_3$, wo As_2O_3 meistens >1 (vgl. die NH_4-Verb., S. 608, und die Ba-Verb., S. 622, sowie die Cu-, Zn- und Mn-Verb.) und „Arsenmolybdate", welche letztere in den mannigfaltigsten Formen existieren. Man kennt hier sowohl basishaltige Verbb., als auch sog. freie

Säuren und zwar lassen sich, nach dem Verhältnis $As_2O_5 : MoO_3$ geordnet, die folgenden Reihen unterscheiden:

α) $As_2O_5 : MoO_3 = 1:2$	ε) $As_2O_5 : MoO_3 = 1:16$
β) „ „ $= 1:4$	ζ) „ „ $= 1:18$
γ) „ „ $= 1:5$	η) „ „ $= 1:24$
δ) „ „ $= 1:6$	

Man kennt nur zwei Verbb., die ausschließlich beide SS. enthalten (von Reihe δ) und ζ)).

BERZELIUS (*Pogg.* **6**, (1825) 383) beobachtete zuerst eine Verb. der Arsensäure mit MoO_3; SONNENSCHEIN konstatierte 1851 die Existenz eines gelben, As_2O_5 und MoO_3 enthaltenden, in HNO_3 schwer lösl. NH_4-Salzes. Die weiteren Untersuchungen führten SEYBERTH, DEBRAY, GIBBS und besonders eingehend PUFAHL und FRIEDHEIM aus. — Literatur, alphabetisch: BERZELIUS (*Pogg.* **6**, (1825) 383); DEBRAY (*Compt. rend.* **78**, 1408, *J. B.* **1874**, 282); FRIEDHEIM u. MACH (*Z. anorg. Chem.* **2**, (1892) 314); FRIEDHEIM u. MESCHOIRER (*Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 27); GIBBS (*Am. Chem. J.* **3**, 406; *J. B.* **1882**, 325); KEHRMANN (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 419); PUFAHL (*Diss., Leipzig* **1888**, u. *Ber.* **17**, (1884) 217); SCHEIBE (*Zeitschr. f. Naturw., Halle* **1889**, 62, 481); SELIGSOHN (*J. prakt. Chem.* **67**, 480); SEYBERTH (*Ber.* **7**, (1874) 391); SONNENSCHEIN (*J. prakt. Chem.* **53**, 343; *J. B.* **1851**, 630); STRUVE (*J. prakt. Chem.* **58**, 493; *J. B.* **1853**, 666). — Diese Verbb. sind höchst wahrscheinlich als Kondensationsprodukte entweder der beiden Säuren, oder einer der Säuren und eines hydroxylhaltigen Salzes der andern, oder hydroxylhaltiger Salze beider anzusehen. Die Auffassung der basisfreien Verbb. als „komplexer Säuren" nach Art der Ferrocyanwasserstoffsäure und der basishaltigen Verbindungen als deren Salze ist wegen ihrer Bildungsweise, und weil nichts auf das Vorhandensein eines solchen komplexen Jons hinweist, ziemlich ausgeschlossen. Vgl. auch die Arsensulfate (III, 2, 488). —

α) $As_2O_5 : MoO_3 = 1:2$. — Die „freie Säure" ist unbekannt (vgl. S. 602), die Verbb. entsprechen der allgemeinen Formel $R_2O,As_2O_5,2MoO_3,xH_2O$ oder $O=As\begin{cases}(OH)_2\\OMoO_2-OR\end{cases},\frac{x-2}{2}H_2O$ (vgl. z. B. bei der K-Verb. S. 613). Basisreichere Körper sind unbekannt. — *Bildung*. — 1. Bei der Einw. von 2 Mol. MoO_3 auf 2 Mol. Monoalkalimetallarsenat; beim KH_2AsO_4 entstehen gleichzeitig amorphe Körper wechselnder Zus. und die Mutterlauge enthält freie H_3AsO_4; beim NaH_2AsO_4 erhält man nur das Salz; beim $(NH_4)H_2AsO_4$ scheiden sich ebenfalls gleichzeitig amorphe Produkte aus, die aber in Berührung mit der Mutterlauge schließlich in das Salz 1 : 1 : 2 übergehen, und deren Bildung durch Zusatz von H_3AsO_4 vermieden wird. — Beim NaH_2AsO_4 ist der Reaktionsverlauf: 1) $2\left[OAs\begin{cases}(OH)_2\\ONa\end{cases}\right] + 2MoO_3 + 2H_2O = 2H_3AsO_4 + 2NaHMoO_4$; 2) $2[OAs(OH)_3] + 2NaHMoO_4 = 2\left[OAs\begin{cases}(OH)_2\\O-MoO_2-ONa\end{cases}\right] + 2H_2O$. — Daß, wie Gleichung 1) verlangt, sich freie H_3AsO_4 bildet, wurde beim K und NH_4 beobachtet. Daß das Metallatom an die Molybdänsäure und nicht an die Arsensäure gebunden ist, geht aus dem Verhalten der Verbb. beim Erhitzen hervor (siehe unten). Die durch die Gleichung 1) angedeutete Umsetzung braucht jedoch, wie beim KH_2AsO_4, nicht vollständig zu sein, und andererseits kann sich auch die Rk. der Gleichung 1) teilweise wieder umkehren, so daß KH_2AsO_4 regeneriert wird und saure Molybdate entstehen, z. B.: $3KHMoO_4 + 3H_3AsO_4 = 2KH_2AsO_4 + H_3AsO_4 + KO.MoO_2.O.MoO_2.O.MoO_2.OH + 2H_2O$. Diese sind dann ihrerseits zu weiteren Kondensationen fähig, denen beim KH_2AsO_4 und $(NH_4)H_2AsO_4$ die amorphen Körper ihre Entstehung verdanken. — 2. Auch bei der Einw. von 3 und 4 Mol. MoO_3 auf 2 Mol. KH_2AsO_4 bildet sich das Salz 1 : 1 : 2 und auch hier gleichzeitig mit anderen Körpern. — 3. Bei der Einw. von H_3AsO_4 auf ein Molybdat. Nur beim NH_4 nachgewiesen, wobei sich beim Verhältnis von $As_2O_5 : (NH_4)_2Mo_2O_7$

$=1:1$ vorher andere Salze ausscheiden, die als mit As_2O_5 verunreinigte Verb. 2 : 1 : 4 (Reihe β) aufgefaßt werden können. Beim K entstehen, wenn 1 Mol. As_2O_5 auf 1 Mol. K_2MoO_4 genommen wird, Körper, deren Zus. keiner einfachen Formel entspricht; dieselbe Zus. besitzen die Ausscheidungen, die aus MoO_3 und Monokaliumarsenat, $MoO_3 : KH_2AsO_4 = 1:2$ sich bilden. Friedheim. — *Eigenschaften.* — Weiße, kristallinische Pulver. — K- und Na-Salz verlieren bei heller Rotglut O, wobei das As_2O_5 in As_2O_3 übergeht, eine Eigenschaft, die keinem Arsenate bei dieser Temperatur zukommt (s. III, 2, 517), während andererseits MoO_3 sich verflüchtigen würde. Friedheim.

β) $As_2O_5 : MoO_3 = 1:4$, — Bekannt ist von dieser Reihe die Kaliumverb. $2K_2O,As_2O_5,4MoO_3$ mit der Konstitution

$$O = As \begin{cases} OH \\ OK \\ O—MoO_2—O—MoO_2—OK \end{cases} \quad \text{oder} \quad O = As \begin{cases} (O—MoO_2—OK)_2. \\ OH \end{cases}$$

(Vgl. S. 614.) Die Existenz der Ammoniumverbindung ist wahrscheinlich. — *Bildung.* — 1. Bei der Einw. von 1 Mol. MoO_3 auf 2 Mol. KH_2AsO_4; das MoO_3 löst sich zunächst in der erwärmten Arsenatlsg., aber beim Erkalten scheidet sich zuerst ein amorpher Körper, $3K_2O,As_2O_5,6MoO_3$ (vgl. S. 614), und dann die Verb. 2 : 1 : 4 aus. — 2. Neben anderen Kondensationsprodukten bei der Einw. von 2 Mol. MoO_3 auf 2 Mol. KH_2AsO_4. Die auf diese Weise entstehende NH_4-Verb. ist mit As_2O_5 verunreinigt. — *Eigenschaften.* — Amorph. Das K-Salz wird durch W. zersetzt; es hinterbleibt $5K_2O,As_2O_5,16MoO_3$ (vgl. S. 615), und aus der Flüssigkeit scheiden sich wieder anders zusammengesetzte Körper resp. Mischungen von diesen aus. Friedheim.

γ) $As_2O_5 : MoO_3 = 1:5$. — Es sind zwei K-Verbb. dargestellt, $4K_2O,2As_2O_5,10MoO_3,nH_2O$, und $5K_2O,2As_2O_5,10MoO_3,nH_2O$, welche beide bei der Einw. von 2 Mol. MoO_3 auf 2 Mol. KH_2AsO_4 je nach den bestehenden Umständen sich bilden, und einige NH_4-Verbb., die aus 2 Mol. MoO_3 und 1 Mol. $(NH_4)_2HAsO_4$ entstehen. — Sie sind amorph und werden durch W. zersetzt. Friedheim.

δ) $As_2O_6 : MoO_3 = 1:6$. — Hier kennt man sowohl die freie Säure als zahlreiche Salze, vgl. unter b, α) S. 602.

ε) $As_2O_5 : MoO_3 = 1:16$. — Man kennt nur basishaltige Verbb. von der allgemeinen Formel $5R_2O,As_2O_5,16MoO_3$, deren Konstitution noch unbestimmt ist. — *Bildung.* — 1. Das NH_4-Salz fällt beim Vermischen einer Lsg. von 1 Mol. $(NH_4)H_2AsO_4$ mit einer solchen von 1 Mol. $3(NH_4)_2O,7MoO_3$ aus. Gibbs, Friedheim und Meschoirer. — 2. Mit anderem Wassergehalt entsteht das NH_4-Salz beim Eingießen einer Lsg. der Säure $As_2O_5,6MoO_3$ in verd. NH_3 (1 Mol. Säure auf 6 Mol. NH_3). Pufahl. — 3. Das K-Salz bildet sich bei der Einwirkung von 2 und 4 Mol. MoO_3 auf 2 Mol. KH_2AsO_4. Friedheim. — *Eigenschaften.* — Schwer lösl. in k. Wasser. Werden von HNO_3 nicht zersetzt.

ζ) $As_2O_5 : MoO_3 = 1:18$. — Man kennt die freie Säure und basishaltige Verbb.; vgl. b, β) S. 605.

η) $As_2O_5 : MoO_3 = 1:24$. — Die freie Säure ist unbekannt. Die basishaltigen Verbb. haben die Zus. $3R_2O,As_2O_5,24MoO_3,xH_2O$ und die Konstitution $O{=}As{\equiv}(O—MoO_2—O—MoO_2—O—MoO_2—O—MoO_2—OR)_3,xH_2O$. — Es existiert die K- und die NH_4-Verb., (das zuerst bekannt gewordene Arsenmolybdat) und wahrscheinlich auch das Rb- und Cs-Salz. Diese Verbb. bilden sich aus H_3AsO_4 und dem betreffenden Molybdat im Ueberschuß in stark salpetersaurer Lsg. beim Erwärmen auf etwa 70°. Sonnenschein, Pufahl. — Ferner entsteht das NH_4-Salz aus den Verbb. der Reihe ζ) ($As_2O_5 : MoO_3 = 1:18$) beim Erwärmen ihrer Lsg. mit NH_4NO_3 und HNO_3. Pufahl. Das K-Salz kristallisiert aus einer mit MoO_3 gesättigten Lsg. von K_2HAsO_4 aus. (Vgl. S. 607). Friedheim. — *Eigenschaften.* — Gelbe, kaum kristallinische Pulver. — Die S[illegible]

sind schwer lösl. in HNO_3, in NH_4NO_3-Lsg. und in MoO_3-Lsg. — Sie lösen sich leicht in NH_3, warmer H_2SO_4 und in h. Lsg. von H_3AsO_4. W. zersetzt sie namentlich beim Kochen. PUFAHL. — Bei Versuchen, die basisfreie Verb. dieser Reihe darzustellen, wurde stets nur die B. der roten Säure b, β) (S. 605) beobachtet und ebensowenig konnte ein Na-, Li-, Ca-Salz erhalten werden. Auch gelang es nicht, eine Säure mit As_2O_5 : MoO_3 = 1 : 12 darzustellen. PUFAHL. —

Bei der späteren Aufführung der einzelnen Verbb. werden auch einige Körper erwähnt werden, die unter die obigen Reihen nicht aufgenommen worden sind, da ihre Einheitlichkeit noch nicht festgestellt ist. — Am genauesten untersucht sind die Verbindungen der Alkalimetalle; von den Reihen $As_2O_5 : MoO_3 = 1 : 6$ und $As_2O_5 : MoO_3 = 1 : 18$ sind auch solche anderer Metalle dargestellt. — Die vorstehend und später gegebenen Konstitutionsformeln wurden zuerst von SPRENGER (*J. prakt. Chem.* 22, 1880) 418), dann von KEHRMANN (*Ber.* 20, (1887) 1811) für diese Klasse von Verbindungen vorgeschlagen; später sind sie von FRIEDHEIM (*Z. anorg. Chem.* 2, (1892) 362) systematisch durchgeführt und bewiesen worden.

b) ***Arsenmolybdänsäuren.*** α) $As_2O_5,6MoO_3$ *mit* 10 *bzw.* 18 *Mol.* H_2O. — Zuerst von SEYBERTH dargestellt. (Vgl. III, 2, 600.) — I. *Bildung.* — 1. Aus H_3AsO_4 und MoO_3 und zwar glatt, wenn auf 1 Mol. der ersteren 3 Mol. der letzteren kommen; sättigt man eine Lsg. von H_3AsO_4 mit MoO_3, so werden im äußersten Falle 9 Mol. der letzteren aufgenommen, und aus der Flüssigkeit scheidet sich zuerst die farblose Säure b, α) und dann die rote Säure b, β) aus; löst man nur 2 Mol. MoO_3, so findet man in der eingedampften zähen Flüssigkeit einzelne Kristalle der farblosen Säure b, α); eine Lsg. von 1 Mol. MoO_3 in 1 Mol. H_3AsO_4 liefert beim Abdampfen nur einen zähen Sirup. FRIEDHEIM u. MACH. — Zers. man ein Gemenge von Baryummolybdat und H_3AsO_4 in berechneten Mengen mit H_2SO_4 und verdunstet die Flüssigkeit, so erhält man ebenfalls die Säure. PUFAHL. — 2. Durch Einw. von Königswasser auf das Ammoniumsalz 1 : 1 : 6 (II, B, d), S. 609). SEYBERTH. — Aus dem gelben Ammoniumarsenmolybdat 3 : 1 : 24 (II, B, m), S. 611) ebenfalls durch Behandeln mit Königswasser; hierbei kristallisiert auch die Säure b, β) aus. DEBRAY. — II. *Darstellung.* — Nach 1). Das zur Darst. aller dieser Körper zu benutzende MoO_3 soll bei möglichst niedriger Temp. — etwa 340° — aus dem NH_4-Salz bereitet sein, da durch stärkeres Erhitzen das MoO_3 teilweise kristallinisch wird und sich dann viel schwerer oder nur unvollständig löst. FRIEDHEIM. — Werden die Lsgg. während des Abdampfens infolge einer durch Staub bewirkten Reduktion der Molybdänsäure grün, so fügt man einige Tropfen rauchender NHO_3 oder einige ccm H_2O_2 hinzu. PUFAHL, FRIEDHEIM.

III. *Hydrate.* 1. *Mit 10 Mol.* H_2O. — Man löst 2) in heißer HNO_3, D. 1.4, bis zur Sättigung und läßt langsam erkalten. PUFAHL. — Lange, sehr dünne, vierseitige, farblose, stark lichtbrechende Säulchen, welche an der Luft sofort trübe werden; wahrscheinlich monokline Kombination von {110} und {111}. SCHEIBE. — Geht beim Umkristallisieren aus W. in 2) über; unter HNO_3 entstehen die rhomboedrischen Kristalle von 2). — Das Verhalten der Säure in wss. Lsg. ist nicht von dem der Säure 2) verschieden. PUFAHL.

2. *Mit 18 Mol.* H_2O. — Diesen Wassergehalt besitzt die Säure, wenn sie aus W. oder aus nicht zu konz. HNO_3 kristallisiert. PUFAHL, FRIEDHEIM. Die aus wss. Lsg. ausgeschiedene bildet große, farblose, glasglänzende, weiche, zerbrechliche Kristallschuppen; die aus HNO_3, D. 1.2, erhaltene bildet 2 bis 3 mm lange Kristalle. Trigonal. a : c = 1 : 0.8535. — Beobachtete F
orherrschend, c {0001}, s {2201}, m $\{11\bar{2}0\}$. (0001) : $(10\bar{1}1)$ = *44°35'; (0001)
$0\bar{1}1)$ = $(\bar{1}101)$ = 74°53'. *Z. Kryst.* 21, (1893) 307. SCHEIBE (*Zeitschr. f*
89, 62, 481). Die Kristalle werden an der Luft rasch

und matt, die aus HNO_3 erhaltenen behalten ihren Glanz etwas länger. Die letzteren schließen etwas HNO_3 ein. — $D.^{19.8}$ der aus W. kristallisierten Säure 2.493. — Verliert im Luftbad bei 150° im Laufe von acht Stunden 15 Mol. W.; neben H_2SO_4 in acht Tagen ungefähr 13 Mol. — Die Säure schmilzt leicht in ihrem Krystallwasser, bläht sich hierbei stark auf und bildet bei beginnender Rotglut eine kompakte, rissige, grünlich-graue M.; etwas As_2O_5 wird hierbei zu As_2O_3 reduziert. Pufahl. Bei heller Rotglut findet deutliche Entwicklung von O und Zerlegung in die Anhydride statt. Friedheim u. Mach. — Vollkommen und farblos lösl. in W. bei gewöhnlicher Temp. Die gesättigte Lsg. ist stark lichtbrechend, nicht dickflüssig und besitzt $D.^{18.8}$ 2.21; sie reagiert sauer; die Lsg. wird bei gewöhnlicher Temp. allmählich gelb, rascher auf dem Wasserbade. — Ll. in absol. Alkohol; die Lsg. wird allmählich grün infolge einer Reduktion des Molybdäntrioxyds. Unl. in CS_2, flüssigen Kohlenwasserstoffen und $CHCl_3$. — Mit wasserfreiem Ae. bildet die trockene Säure eine dicke, grünliche Flüssigkeit, die sich nicht mit Ae. mischen läßt. Pufahl. Vgl. Drechsel (*Ber.* **20**, (1887) 1452). — Gegen organische Substanzen ist die feste und gelöste Säure empfindlich, sie wird bläulich oder grünlich. Pufahl.

IV. *Verhalten der wässerigen Lösung gegen Reagentien.* — Sie gibt sämtliche Rkk. der freien Molybdänsäure; Mg-Salze fällen bei Ggw. von NH_3 $(NH_4)MgAsO_4$ und Ammoniumarsenmolybdat. — Konz. Lsgg. von K_2CO_3 und Na_2CO_3 geben im Ueberschuß zugesetzt weiße Ndd., die sich beim Erwärmen lösen. Pufahl. — Alkalien geben einen weißen, gelatinösen, in Säuren und Alkalien lösl. Nd. Debray. — Cs- und Rb-Salze erzeugen schwerlösl. kristallinische Ndd. — $HgNO_3$ ruft einen gelblichweißen Nd. hervor, der im Ueberschuß des Fällungsmittels unl., in HNO_3 lösl. ist. Mercurisalze fällen nicht. — $AgNO_3$, $Pb(NO_3)_2$ und $TlNO_3$ geben in W. schwerlösl., in HNO_3 leichtlösl. Ndd. Thallisalze geben einen farblosen, mikrokristallinischen Nd. Pufahl. — Konz. und 50 %ige H_2SO_4 zersetzen die feste Säure schon in der Kälte unter Abscheidung von weißem, flockigem Molybdäntrioxyd; beim Erhitzen erhält man eine farblose Lsg., welche nach dem Erkalten mit W. verdünnt und mit NH_3 übersättigt keinen Nd. gibt. HCl zersetzt erst beim Kochen. — HNO_3 ist ohne Einw.; kristallisiert man die Säure aus sehr konz. HNO_3 um, so enthält sie nur 10 Mol. Wasser. (vgl. 1)) Pufahl.

V. *Konstitution*: $O = As \begin{cases} (OH)_2 \\ O—MoO_2—O—MoO_2—O—MoO_2—OH \end{cases}$. — Die ebenfalls mögliche Formel $OAs(OMoO_3H)_3$ ist weniger wahrscheinlich wegen der B. von Salzen aus der Säure, welche zweifellos eine der erstgenannten Konstitution entsprechende Formel besitzen, und wegen der Neigung der Molybdänsäure sich zu polymerisieren. Diese Säure und die andere mit 18 Mol. MoO_3 ist nicht wie die Ferrocyanwasserstoffsäure als eine „komplexe Säure" anzusehen, deren Salze die unten gen. Verbb. wären, da kein Anzeichen für ein solches komplexes Jon vorliegt. Die wss. Lsg. gibt sämtliche Rkk. sowohl des MoO_3 als des As_2O_5, und bei der Neutralisation der Säure mit 18 Mol. MoO_3 tritt der Farbenumschlag erst ein, wenn sowohl das As_2O_5 als das MoO_3 an Alkali gebunden sind. Pufahl. — Die Arsenmolybdänsäure ist deshalb in wss. Lsg. zweifellos dissoziiert. Fügt man nun ein Alkali hinzu, so kann sich nicht das Salz der Arsenmolybdänsäure, sondern es wird sich bei dem bestehenden Ueberschuß an MoO_3 zuerst saures Molybdat bilden, das sich weiterhin mit dem As_2O_5 kondensiert. Friedheim.

VI. *Salze.* — Außer den Salzen der Alkali- und Erdalkalimetalle hat Pufahl noch solche von Cu, Ag, Zn, Mn, Cd, Co und Ni beschrieben. — Es existieren drei Reihen von Salzen: 1) $R_2O,As_2O_5,6MoO_3,xH_2O$. — *Konstitution*:

$O = As \begin{cases} (OH)_2 \\ (O—MoO_2—O—MoO_2—O—MoO_2—O \end{cases}$ x—2

Sie entstehen: 1. Aus der Säure durch Einw. der berechneten Menge eines Hydroxyds, Karbonats, Nitrats oder Acetats. DEBRAY, PUFAHL. — 2. Man löst 3 Mol. MoO_3 in einer wss. Lsg. von 1 Mol. Monoalkalimetallarsenat; beim Abdampfen der Flüssigkeit kristallisieren die Salze ohne Nebenprodukte aus. — Kocht man eine Lsg. von KH_2AsO_4 mit überschüssigem MoO_3, so werden auf 1 Mol. Arsenat höchstens 9 Mol. Säure aufgenommen; aus der gelben Lösung scheidet sich zuerst die Verb. 1 : 1 : 6 dann die beiden Salze der Reihe $As_2O_5 : MoO_3 = 1 : 18$ und schließlich die Säure derselben Reihe aus. FRIEDHEIM. — 3. Bei der Einw. von 3 und 4 Mol. MoO_3 auf 2 Mol. KH_2AsO_4, neben anderen Körpern. (III, 2, 600.) FRIEDHEIM. — 4. Man bringt H_3AsO_4, MoO_3 und Alkalikarbonat in der berechneten Menge zusammen. DEBRAY. — 5. Aus den Salzen 3 : 1 : 6 und der Säure 1 : 6. DEBRAY. — Die Verbb. dieser Reihe sind kristallinisch, luftbeständig, meist ll. in Wasser. PUFAHL. — Das K-Salz verliert beim Erhitzen O, aber kein MoO_3, so daß dies letztere an das Alkali gebunden sein muß, und andere Konstitutionsformeln als die obige ausgeschlossen sind. FRIEDHEIM. — Die wss. Lsg. der Salze gibt mit $HgNO_3$ einen gelblichweißen, kristallinischen Nd., mit Thallosalzen einen gelblichweißen, amorphen; $HgCl_2$ verursacht keine Fällung; Thallisalze rufen einen farblosen, kristallinischen Nd. hervor. PUFAHL. — Die Verbb. $\overset{II}{R}O,As_2O_5,6MoO_3$ mehrerer zweiwertiger Metalle (Mg-, Zn-, Cd-, Mn-, Co- und Ni-Salz) enthalten 13 Mol. W. und sind isomorph (monoklin). PUFAHL, SCHEIBE.

2) $2R_2O,As_2O_5,6MoO_3,nH_2O$. — Nur die NH_4-Verb. ist dargestellt. Fällt als mikrokristallinisches Pulver nieder beim Eingießen einer verd. Lsg. der Säure in 10%iges NH_3, PUFAHL, und beim Eindampfen der Lsg., die Ammoniumarsenat und $3(NH_4)_2O,7MoO_3$ im Verhältnis von $As_2O_5 : MoO_3 = 1 : 14$ enthält, wobei sich zuerst das Salz $5(NH_4)_2O,As_2O_5, 16MoO_3,5H_2O$ und dann die Verb. 2 : 1 : 6 mikrokristallinisch ausscheidet. FRIEDHEIM u. MESCHOIRER. — Die Stellung des NH_4 in dem Salze ist noch nicht bestimmt. Schwer lösl. in W. und NH_3: aus ersterem nicht umkristallisierbar. PUFAHL.

3) $3R_2O,As_2O_5,6MoO_3,xH_2O$ oder $O{=}As{\equiv}(O-MoO_2-OR)_3, \frac{x}{2} H_2O$. — α) Aus der Säure und 3 Mol. Basis. PUFAHL. — β) 1 Mol. K_3AsO_4 oder $(NH_4)_3AsO_4$ verbindet sich mit 3 Mol. MoO_3 direkt, nach

$$OAs(OK)_3 + 3MoO_3 + 3H_2O = OAs\begin{cases}O\,H \quad HO-MoO_2-OK\\ O\,H + HO-MoO_2-OK\\ O\,H \quad HO-MoO_2-OK\end{cases}$$

also unter Kondensation nach erfolgter Umsetzung. FRIEDHEIM. — Amorph oder mikrokristallinisch, wl. in Wasser. PUFAHL, FRIEDHEIM.

4) Verbindungen, welche vielleicht der Reihe 3) isomer sind, bilden sich 1. bei der Einw. von ein und zwei Mol. MoO_3 auf zwei Mol. KH_2AsO_4. — 2. bei der Einw. von 2 Mol. MoO_3 auf 2 Mol. K_2HAsO_4 und Na_2HAsO_4; — 3. beim Zusammenbringen einer Lsg. von 1 Mol. NaH_2AsO_4 mit einer solchen von 1 und 2 Mol. $3Na_2O,7MoO_3$, und Abdampfen, FRIEDHEIM; — 4. bei der Einw. von 2 Mol. $(NH_4)H_2AsO_4$ auf 1 Mol. $3(NH_4)_2O,7MoO_3$, wobei sich zuerst ein Doppelsalz von $3(NH_4)_2O,As_2O_5,6MoO_3$ mit $(NH_4)_2O,2MoO_3$ und dann das erstere allein ausscheidet; in der Mutterlauge befindet sich schließlich das $3(NH_4)_2O,7MoO_3$ FRIEDHEIM; — 5. bei der Einw. von 5 Mol. $3(NH_4)_2O,7MoO_3$ auf 14 Mol. $(NH_4)H_2AsO_4$ statt des erwarteten Körpers $3(NH_4)_2O,As_2O_5,5MoO_3$, für den ein Analogon bei der Phosphorsäure bekannt ist. FRIEDHEIM. — Der Entstehungsweise wegen sind diese Körper wahrscheinlich als Isomere der Verbb. der Reihe 3), etwa als kondensierte saure Salze anzusehen. FRIEDHEIM.

5) $4R_2O,As_2O_5,6MoO_3,nH_2O$? — Das NH_4-Salz entsteht nach DEBRAY aus der Säure und NH_3. Diese Angabe konnte PUFAHL nicht bestätigen.

	PUFAHL.	Mol.-Verh.	
As_2O_5	18.03	0.0785	1
$6MoO_3$	67.28	0.4675	6
$10H_2O$	14.25	0.7917	10
$As_2O_5,6MoO_3,10H_2O$	99.56		

Die Kristalle enthielten 0.29 % HNO_3, welche von dem Totalglühverlust von 14.54 % in Abzug gebracht wurden, um den wahren Wassergehalt zu ermitteln.

		PUFAHL. Nach 1) über $BaMoO_4$.	FRIEDHEIM. Nach 1) aus der mit MoO_3 gesättigten Arsensäurelsg.
As_2O_5	16.23	16.17	17.03
$6MoO_3$	60.91	60.85	
$18H_2O$	22.86	22.79	23.80
$As_2O_5,6MoO_3,18H_2O$	100.00	99.81	

SEYBERTH gibt für die Säure, die er 1. aus den Komponenten und 2. aus dem NH_4-Salz durch Königswasser erhielt, die Zus. $As_2O_5,7MoO_3,14H_2O$ an; doch ist die Annahme ziemlich gerechtfertigt, daß er die Säure b, α) unter den Händen hatte, da die Versuche PUFAHLS, eine Säure von der Formel SEYBERTHS darzustellen, erfolglos waren, und FRIEDHEIM bei seinen vielseitigen diesbezüglichen Untersuchungen der Säure nicht begegnet ist. — DEBRAY schreibt der Säure 16 Moleküle W. zu, ohne Analysen anzuführen.

b, β) $As_2O_5,18MO_3$ *mit* 28 *bzw.* 38 *Mol.* H_2O. (*Arsenluteomolybdänsäure* KEHRMANN's). I. *Bildung.* — 1. Aus den Komponenten direkt, FRIEDHEIM, oder durch Zers. von Baryummolybdat mit H_2SO_4 bei Gegenwart von H_3AsO_4. PUFAHL. — 2. Aus der Säure b, α) beim Sättigen mit MoO_3. FRIEDHEIM u. MACH (vgl. b, α, 1). — 3. Durch Einw. von Königswasser auf das Ammoniumsalz 3:1:24. DEBRAY. — 4. Kristallisiert aus den Mutterlaugen, die zurückbleiben, nachdem aus den durch Lösen von 4, 5, 6, 7, 8 oder 9 Mol. MoO_3 in Lsgg. von 1 Mol. KH_2AsO_4 erhaltenen Flüssigkeiten sich das K-Salz 1:1:6, sowie die beiden Salze der Reihe $As_2O_5 : MoO_3 = 1:18$ ausgeschieden haben, ebenso aus der beim Sättigen von K_2HAsO_4 mit MoO_3 nach Ausscheidung der Salze der Reihe $As_2O_5 : MoO_3 = 1:18$ zurückbleibenden Mutterlauge und endlich aus der Mutterlauge von der Rk.: 6 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. NaH_2AsO_4, nachdem sich die Na-Salze 1:1:6 und 3:1:18 ausgeschieden haben. FRIEDHEIM u. MACH. — II. *Darstellung.* — Vgl. bei b, α) S. 602. — Man dampft die Lsg. bis zur D. 2.25 ein und überläßt sie über H_2SO_4 der Kristallisation. Dabei kristallisiert die Säure bei gewöhnlicher Temp. mit 28 Mol. W., bei Tempp. unter 8° mit 38 Mol.; im letzteren Fall zuweilen mit der wasserärmeren Säure. PUFAHL.

III. *Hydrate.* 1. *Mit 28 Mol.* H_2O. — Rote, tafelförmige oder spießige, bis 10 mm lange Kristalle des triklinen Systems. — a : b : c = 0.9448 : 1 : 1.1382; α = 86°2'10"; β = 87°21'20"; γ = 122°44'20" (von MUTHMANN korrigierte Werte). Beobachtete Formen: a {100}, b {010}, r {101}, r' {$\bar{1}$01}, o {111}, o' {1$\bar{1}$1} a vorherrschend, kurz prismatisch nach der c-Achse. b oft gekrümmt. (100) : (010) = *57°21'; (100) : 101 = *35°11'; (010) : 101) = *65°33'; (1$\bar{1}$1) : (0$\bar{1}$0) = *68°9'; (101) : ($\bar{1}$01) = *109°38'; (1$\bar{1}$1) : ($\bar{1}$11) = 105°57.6'; (100) : ($\bar{1}$11) = 115°36'. Undeutlich spaltbar nach b. SCHEIBE (*Z. Kryst.* 21, 313 Ausz. (1893)). $D.^{19.8}$ 3.088. — Ziemlich luftbeständig. Zerfällt über konz. H_2SO_4 rasch zu einem braunen Pulver; dieses enthält nach zehntägigem Aufenthalt darüber noch etwa 8 Mol. W. und ist wieder ll. in W. Trocknet man die Säure mehrere Stunden bei 100 bis 110°, so verliert sie 22 Mol. W.; bei 150 bis 160° bis zu Gewichtskonstanz erhitzt, enthält sie noch 3 Mol. Konstitutionswasser, welche bei ungefähr 300° weggehen. — Feucht

zers. sie sich leicht: sie wird weiß und trübe und gibt mit W. eine farblose Lsg. der Säure α), während ²/₃ ihres Gehalts an MoO_3 ungelöst bleiben. — Löst sich in W. zu einer stark lichtbrechenden Flüssigkeit; die gesättigte Lsg. besitzt $D.^{18.3}$ 2.450; 1 ccm davon enthält 2.16 g rote Säure. — Ll. in absol. A., unl. in CS_2, flüssigen Kohlenwasserstoffen und in $CHCl_3$.

2. *Mit 38 Mol. H_2O.* — *Darstellung:* Vgl. oben. Auch wird das Hydrat aus der roten Säure durch Lösen in H_2O und Kristallisieren bei $+8^0$ und darunter erhalten. — Gelbe Kristalle des triklinen Systems. — a : b : c = 0.88 : 1 : 0.84. — $\alpha = 100^0 30'$; $\beta = 101^0 36'$; $\gamma = 79^0 33'$. Beobachtete Formen: a {100}, b {010}, c {001}, m {110}, q {0$\bar{1}$1}. Dicktafelig nach c. (100) : (010) = 99°15′; (100) : (001) = 79°59.7′; (001) : (010) = 81°18′; (010) : (110) = *53°35; (001) : (0$\bar{1}$1) = *43°38′. Nur angenäherte Messung. SCHEIBE (*Z. Kryst.* **21**, (1893) 313). $D.^{19.8}$ 2.822. — Verwittert rasch an der Luft. — Schmilzt beim Erwärmen zu einer roten Flüssigkeit die unter Schäumen in eine feste, orangegelbe M. übergeht; diese verwandelt sich bei weiterem Erhitzen in ein ziegelrotes Pulver, welches fernerhin durch vollständige Entwässerung graugrün wird. — Zerfällt bei der Aufbewahrung in ziemlich kurzer Zeit (14 Tagen) in die Säure 1 : 6 und in MoO_3. — Beim Uebergießen mit h. W. werden die Kristalle rot; ebenso erhält man beim Umkristallisieren bei gewöhnlicher Temp. die rote Säure mit 28 Mol. H_2O. — Verhält sich im übrigen ganz wie diese. PUFAHL.

IV. *Verhalten der wässerigen Lösung gegen Reagentien.* — Reagiert sauer. — Beim Erwärmen der sehr konz. Lsg. über 40° zersetzt sich die Säure in ausfallendes MoO_3 und in die farblose Säure 1 : 6; auch bei gewöhnlicher Temp. scheidet sich allmählich MoO_3 ab, namentlich im Sonnenlicht. — Sie gibt sämtliche Rkk. des MoO_3. — Alkalikarbonate bewirken keine Fällung; NH_3 gibt einen mikrokristallinischen, im Ueberschuß des Fällungsmittels lösl. Nd., $AgNO_3$, Mercurosalze, Thallosalze rufen gelbliche Fällungen hervor; ebenso $Pb(NO_3)_2$, PUFAHL, was KEHRMANN verneint; Mercurisalze und Thallisalze sind ohne Einw., PUFAHL, und ebenso Ba-, Zn-, Cd- und Cu-Salze, KEHRMANN. — $SnCl_2$, $SnCl_4$ und $AsCl_3$ bewirken keine Fällung, das erste und dritte Blaufärbung durch Reduktion. KEHRMANN. — Die durch Alkaloide bewirkten Fällungen sind mehr oder weniger gelb gefärbt. — Verhalten gegen organische Basen: KEHRMANN (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 426). H_2SO_4 und HCl zersetzen die Säure, besonders beim Erwärmen in ihre Komponenten und geben dann farblose Lsgg. — Kalte HNO_3 löst leicht auf; beim Verdunsten der Lsg. erhält man die Säure wieder in großen Kristallen mit gekrümmten Flächen und salpetersäurehaltig. Erwärmt man die salpetersaure Lsg. über 40°, so erleidet die Säure dieselbe Zers. wie in wss. Lsg. — Die Säure zersetzt Karbonate, ebenso beim Abdampfen Nitrate und Acetate, doch in letzterem Fall nicht ohne Abscheidung von Molybdänsäure. PUFAHL. — Feste Chloride scheiden aus der wss. Lsg. auch bei Ggw. von HNO_3 das Salz 3 : 1 : 18 des betreffenden Metalls aus. KEHRMANN. — Mit wasserfreiem Ae. bildet die trockene S. wie α) eine dicke, grünliche Flüssigkeit, die sich nicht mit Ae. mischen läßt. — Ist ebenso empfindlich gegen organische Substanz wie die Säure 1 : 6. PUFAHL.

V. *Konstitution.* — $O{=}As{\equiv}(O{-}MoO_2{-}O{-}MoO_2{-}O{-}MO_2{-}OH)_3$.

VI. *Salze.* — Es existieren mehrere Reihen von solchen:

1) $R_2O,As_2O_5,18MoO_3$. — Nur die K-Verb. ist bekannt (vgl. S. 615). — Bildet sich 1. aus 1 Mol. der Säure und 1 Mol. K_2CO_3 neben $3K_2O,As_2O_5,18MoO_3$. PUFAHL. Die Entstehung ist wohl nicht auf einen Neutralisationsvorgang zurückzuführen, da die Säure in wss. Lsg. ohne Zweifel gespalten ist, sondern auf

eine Kondensation nach:

$$O{=}As\begin{cases} O\,H & HO-MoO_2-O-MoO_2-MoO_2-OK \\ O\,H \;+ & HO-MoO_2-O-MoO_2-MoO_2-OH. \\ O\,H & HO-MoO_2-O-MoO_2-MoO_2-OH \end{cases}$$

FRIEDHEIM. — 2. Aus der beim Kochen einer Lsg. von KH_2AsO_4 mit überschüssigem MoO_3 erhaltenen Lsg. kristallisiert zuerst das farblose Salz $K_2O,As_2O_5,6MoO_3$, dann das Salz $3K_2O,As_2O_5,18MoO_3$ und schließlich das Salz dieser Reihe aus; ganz ebenso verhalten sich Lsgg. von 4, 5, 6, 7, 8 Mol. und je 1 Mol. KH_2AsO_4. In der Mutterlauge befindet sich die rote Säure 1:18. FRIEDHEIM. — 3. Beim Kochen von $K_2O,As_2O_5,6MoO_3$, sowie der meisten molybdänsäureärmeren Verbb. mit überschüssigem MoO_3 ebenfalls neben $3K_2O,As_2O_5,18MoO_3$. FRIEDHEIM. — 4. Kristallisiert aus der beim Kochen von K_2HAsO_4 mit überschüssigem MoO_3 erhaltenen Flüssigkeit, nachdem sich vorher $3K_2O,As_2O_5,24MoO_3$ und $3K_2O,As_2O_5,18MoO_3$ ausgeschieden haben. FRIEDHEIM. — Die Verb. ist ll. in Wasser, und zerfällt beim Umkristallisieren aus W. in $3K_2O,As_2O_5,18MoO_3$ und in die rote Säure 1:18. — Geht durch HNO_3 in $3K_2O,As_2O_5,24MoO_3$ über. PUFAHL. — Die Konstitution geht aus der Bildungsweise 3) sowie daraus hervor, daß das Salz beim Erhitzen MoO_3 abgibt. FRIEDHEIM.

2) $2R_2O,As_2O_5,18MoO_3$. — Nur das NH_4-Salz ist bekannt (vgl. S. 610). — Ist als sekundäres Salz der Säure zu betrachten; bildet sich aus 1 Mol. der roten Säure 1:18 und 1 Mol. NH_3, neben einer nicht näher untersuchten Verb. PUFAHL.

3) $3R_2O,As_2O_5,18MoO_3$. (*Tertiäre Salze der Säure*). — Entstehen: 1. Aus der Säure und den Karbonaten resp. Hydroxyden der Alkali-, Erdalkalimetalle, des Cu, Zn, Cd, Mn, Co und Ni. PUFAHL. — Es ist bei dieser Bildungsweise keine Neutralisation, sondern eine Kondensation saurer Trimolybdate mit H_3AsO_4 anzunehmen (vgl. oben). FRIEDHEIM. — 2. Durch Zusatz der festen Chloride zur Lsg. der Säure in W. und in HNO_3. KEHRMANN. — 3. Beim Absättigen molybdänsäureärmerer Verbb., sowie von Arsenaten mit MoO_3 meist neben Verbb. der Reihe 1). Für die K-Salze und für NaH_2AsO_4 von FRIEDHEIM nachgewiesen. — 4. Das K-Salz kristallisiert aus einer mit MoO_3 gesättigten Lsg. von K_3AsO_4. FRIEDHEIM. — Sämtliche Salze kristallisieren sehr gut. Sie sind meist leichtlöslich in Wasser. Das K-Salz geht durch HNO_3 in die Verb. 3:1:24 über. PUFAHL. — Die Verbb. mehrerer zweiwertiger Metalle sind isomorph, nämlich einerseits das Zn-, Ni- und Co-Salz und wahrscheinlich auch das Mg-, Cd- und Mn-Salz und andrerseits das Ca- und Sr-Salz. SCHEIBE.

4) $6R_2O,As_2O_5,18MoO_3$. — Nur vom Ag und Tl bekannt. Das Ag-Salz bildet sich beim Versetzen einer Lsg. von $3Na_2O,As_2O_5,18MoO_3$ mit Silbernitrat. PUFAHL. Es ist nach FRIEDHEIM ein Doppelsalz $[3Ag_2O,As_2O_5,6MoO_3],3[Ag_2O,4MoO_3]$. — Das Tl-Salz fällt nieder beim Versetzen einer Lsg. von $TlNO_3$ mit der Säure 1:18. PUFAHL.

5) $7R_2O,2As_2O_5,36MoO_3$. — Eine derartige Ag-Verb. entsteht aus der Säure 1:18 und einer stark salpetersauren Lsg. von $AgNO_3$. PUFAHL.

1)	PUFAHL.	FRIEDHEIM. Nach 1).	Mol.-Verh. nach PUFAHL.	
As_2O_5	6.95	7.06	0.0302	1
$18MoO_3$	77.80		0.5406	17.9
$28H_2O$	15.17		0.8427	27.9
$As_2O_5,18MoO_3,28H_2O$	99.92			

2)	PUFAHL.	Mol. Verh.	
As_2O_5	6.52	0.2837	1
$18MoO_3$	73.73	0.5124	18.1
$38H_2O$	19.57	1.0872	
$As_2O_5,18MoO_3,38H_2O$	99.82		

Die analysierten Kristalle waren nicht verwittert, doch haftete ihnen wahrscheinlich eine geringe Menge Mutterlauge an. In ganz schwach verwitterter Substanz wurden immer nur 36 bis 37 Mol. H_2O gefunden. PUFAHL. — Nimmt man an, daß sämtliche MoO_3-Reste durch Hydroxylgruppen gesättigt sind, so ergeben sich 39 Mol. H_2O. FRIEDHEIM. — DEBRAY gibt der nach 3) dargestellten Säure die Formel $As_2O_5,20MoO_3,27H_2O$ mit der Bemerkung, daß die Wasserbestimmung unsicher sei; Analysen sind nicht mitgeteilt. Die Säure war gelb; vermutlich hatte er die Säure b, β, 2) unter den Händen.

II. Arsen, Molybdän und Stickstoff. A. *Ammoniumarsenosomolybdat.* $3(NH_4)_2O,5As_2O_3,12MoO_3,24H_2O$. (Vgl. III, 2, 599.) — As_2O_3 löst sich leicht in einer Lsg. von $3(NH_4)_2O,7MoO_3$; beim Verdampfen kristallisiert zunächst reguläres As_2O_3 aus und schließlich bleibt eine gummiähnliche M. zurück. Aus einer mit $ZnSO_4$ versetzten Lsg. dieser M. scheidet sich das NH_4-Salz nach einiger Zeit kristallinisch aus. — Farblose Kristalle; lösl. in viel W., wie es scheint, nicht ohne Zersetzung. — Eine Lsg. von $AgNO_3$ oder $TlNO_3$ verwandelt das feste Salz in schöne farblose Kriställchen, eine solche von $MnSO_4$ beim Kochen in kanariengelbe Kristalle, eine solche von $BaCl_2$ in ein flockiges Pulver. $CuSO_4$ löst in der Wärme. — $HgNO_3$ zersetzt beim Kochen nur teilweise. GIBBS (*Am. Chem. J.* 7, (1885) 317).

			GIBBS.
$3(NH_4)_2O$	156	4.71	4.61
$5As_2O_3$	990	29.94	29.51
$12MoO_3$	1728	52.28	52.74
$24H_2O$	432	13.07	13.15
$3(NH_4)_2O,5As_2O_3,12MoO_3,24H_2O$	3306	100.00	100.01

B. *Ammoniumarsenmolybdate.* *Uebersicht:* Die Verbindungen sind im folgenden nach steigendem Gehalt an MoO_3 geordnet. Es ist

	in $(NH_4)_2O : As_2O_5 : MoO_3$		in $(NH_4)_2O : As_2O_5 : MoO_3$
a)	1 : 1 : 2	g)	4 : 1 : 6
b)	2 : 1 : 4	h)	7 : 2 : 14
c)	2 : 1 : 5	i)	5 : 1 : 16
d)	1 : 1 : 6	k)	2 : 1 : 18
e)	2 : 1 : 6	l)	3 : 1 : 18
f)	3 : 1 : 6	m)	3 : 1 : 24

a) $(NH_4)_2O,As_2O_5,2MoO_3$ *mit* H_2O. — 1. Ein Mol. MoO_3 wird leicht von der wss. Lsg. von einem Mol. $(NH_4)H_2AsO_4$ aufgelöst: beim Verdampfen der Lsg. scheiden sich zuerst amorphe Körper von wechselnder Zus. [siehe bei b)] aus, und dann aus dem stark eingeengten Filtrat die Verb. B, a) in prismatischen Kristallen mit 3 Mol. Wasser; die Mutterlauge enthält freie H_3AsO_4. Fügt man von Anfang an H_3AsO_4 hinzu, so kristallisiert lediglich das Salz 1 : 1 : 2 aus und zwar bei Zusatz von $^1/_2$ Mol. mit 1.75 Mol. Wasser. Trennt man den zuerst sich ausscheidenden amorphen Körper nicht von der Flüssigkeit und engt stark ein, so erhält man eine weiße gipsähnliche M., die allmählich vollständig in das kristallinische NH_4-Salz übergeht. — 2. Man läßt umgekehrt auf 1 Mol. H_3AsO_4 1 Mol. Monoammoniummolybdat einwirken; es tritt zuerst wieder ein amorpher Körper [siehe bei b)] auf und dann das kristallinische Salz 1 : 1 : 2, diesmal mit 4 Mol. Wasser. — Weiße, glänzende, prismatische Kristalle. FRIEDHEIM u. MESCHOIRER.

		MESCHOIRER. Nach 1) bei Gegenwart von 1 Mol. H_3AsO_4.
$(NH_4)_2O$	8.33	8.63
As_2O_5	36.86	36.79
$2MoO_3$	46.16	46.21
$3H_2O$	8.65	8.37
$(NH_4)_2O,As_2O_5,2MoO_3,3H_2O$	100.00	100.00

		Meschoirer. Nach 2).
$(NH_4)_2O$	8.09	8.38
As_2O_5	35.83	35.82
$2MoO_3$	44.86	44.82
$4H_2O$	11.22	10.98
$(NH_4)_2O,As_2O_5,2MoO_3,4H_2O$	100.00	100.00

b) $2(NH_4)_2O,As_2O_5,4MoO_3$. — 1. Die aus einer Lsg. von 1 Mol. MoO_3 und 1 Mol. $(NH_4)H_2AsO_4$ beim Verdampfen sich zuerst ausscheidenden amorphen Körper können als mit H_3AsO_4 verunreinigtes Salz 2 : 1 : 4 angesehen werden und ebenso, — 2. Der Körper, der bei der Einw. von H_3AsO_4 auf Monoammoniummolybdat erhalten wird. — 3. Aus 2 Mol. MoO_3 und 1 Mol. $(NH_4)_2HAsO_4$ entstehen Körper, von denen einige wahrscheinlich auch das Salz in unreinem Zustande vorstellen. Siehe auch bei c). Amorphe, weiße Pulver. — In den einzelnen Ausscheidungen verhalten sich

	$(NH_4)_2O$	: As_2O_5	: MoO_3
nach 1)	1.67	: 1	: 3.67
	1.80	: 1	: 3.60
	1.50	: 1	: 3.50
nach 2)	1.75	: 1	: 3.75
nach 3)	2.25	: 1	: 3.75
	2.75	: 1	: 4.5
	2.5	: 1	: 3.75

Der Wassergehalt ist sehr wechselnd. Friedheim u. Meschoirer.

c) $2(NH_4)_2O,As_2O_5,5MoO_3,9H_2O$ und $3(NH_4)_2O,As_2O_5,5MoO_3,8H_2O$ finden sich unter den amorphen Körpern, die sich bei b, 3) ausscheiden. Friedheim u. Meschoirer.

d) $(NH_4)_2O,As_2O_5,6MoO_3,4H_2O$. — 1. Man löst 3 Mol. MoO_3 in der wss. Lsg. von 1 Mol. $(NH_4)H_2AsO_4$ und verdunstet. Friedheim u. Meschoirer. — 2. Man fügt zu einer Lsg. von $3(NH_4)_2O,7MoO_3$ in mäßig konz. HNO_3 die berechnete Menge H_3AsO_4 und verdampft bei 50 bis 60°. Debray, Pufahl. — Farblose, glänzende, bis 3 mm große Kristalle des quadratischen Systems. — a : c = 1 : 1.0379. Beobachtete Formen: c{001}, p{111}, a{100} selten. (001) : (111) = *55°44'; (111) : (1$\bar{1}$1) = 71°31'; (111) : (100) = 54°14½'. Optisch einachsig. Spaltbar nach a. Scheibe. — Luftbeständig; schwer lösl. in k., ll. in h. Wasser. Pufahl; beim Kochen mit Königswasser entsteht zuerst das gelbe Salz m); dieses verschwindet aber bald und dann kristallisiert nach dem Verdunsten die farblose Säure 1 : 6 (b, α) vgl. S. 602. Debray. — Seyberth schreibt einem kristallinischen Salze, das er durch längeres Kochen einer Lsg. von MoO_3 und H_3AsO_4 bei Ggw. von NH_4-Salzen erhielt, die Formel $(NH_4)_2O,As_2O_5,7MoO_3,6H_2O$ zu, ohne Analysen anzugeben, es ist wahrscheinlich, daß dies das obige Salz war, da Seyberth auch der entsprechenden farblosen Säure b, α) 7 Mol. MoO_3 zuschrieb. Vgl. III, 2, 605.

		Meschoirer.. Nach 1).
$(NH_4)_2O$	4.26	4.15
As_2O_5	18.88	18.84
$6MoO_3$	70.93	70.48
$4H_2O$	5.93	6.38
$(NH_4)_2O,As_2O_5,6MoO_3,4H_2O$	100.00	100.00

e) $2(NH_4)_2O,As_2O_5,6MoO_3$ *mit* 6 *bzw.* 12 *Mol.* H_2O. (Vgl. III, 2, 604.) — 1. Beim Eingießen einer verd. Lsg. der Säure 1 : 6 in überschüssiges 10%iges NH_3; enthält so dargestellt 6 Mol. Wasser. Pufahl. — 2. Aus Ammoniumarsenat und Ammoniummolybdat unter den III, 2, 604 angegebenen Umständen; besitzt so dargestellt 12 Mol. Wasser. Friedheim u. Meschoirer. — Schweres, weißes, mikrokristallinisches Pulver; bei 300-facher Vergrößerung farblose, längliche Kriställchen, die beiderseits schwalbenschwanzartig beendigt sind; doppelbrechend. Schwer lösl. in W. und in NH_3; läßt sich nicht aus W. umkristallisieren. Pufahl.

	Pufahl.	Mol. Verhältn.		Meschoirer.	
$2(NH_4)_2O$	7.94	1.98	$2(NH_4)_2O$	7.42	7.54
As_2O_5	17.70	1	As_2O_5	16.28	16.13
$6MoO_3$	66.21	5.96	$6MoO_3$	61.10	60.66
$6H_2O$	8.32	6.00	$12H_2O$	15.20	15.67
$2(NH_4)_2O,As_2O_5,6MoO_3,6H_2O$	100.17		$2(NH_4)_2O,As_2O_5,6MoO_3,12H_2O$	100.00	100.00

f) $3(NH_4)_2O,As_2O_5,6MoO_3,4H_2O$. — Bei der Einwirkung von drei Mol. MoO_3 auf ein Mol. $(NH_4)_3AsO_4$. — Weißes, mikrokristallinisches Pulver. Die wie III, 2, 604 angegeben aus $(NH_4)H_2AsO_4$ und $3(NH_4)_2O,7MoO_3$ entstehenden Körper $3(NH_4)_2O,As_2O_5,6MoO_3$ mit 7 bzw. $8H_2O$ sind wahrscheinlich als Isomere von f) aufzufassen. — Weiße, amorphe Pulver. Friedheim u. Meschoirer.

		Meschoirer.	Meschoirer. Aus $(NH_4)H_2AsO_4$ u. $3(NH_4)_2O,7MoO_3$	
$3(NH_4)_2O$	11.19	11.43	11.31	11.47
As_2O_5	16.50	16.46	16.82	16.93
$6MoO_3$	61.99	61.97	62.76	61.65
$8H_2O$	10 33	10.24	10.11	9.95
$3(NH_4)_2O,As_3O_5,6MoO_3,8H_2O$	100.00	100.00	100.00	100.00

g) $4(NH_4)_2O,As_2O_5,6MoO_3,nH_2O$? — Fällt nach Debray durch Zusatz von NH_3 zur wss. Lsg. der Säure 1 : 6 als weißer, gallertartiger Nd., Analysen sind nicht mitgeteilt. Pufahl beobachtete hierbei die Entstehung von e).

h) $7(NH_4)_2O,2As_2O_5,14MoO_3,28H_2O$. — Scheidet sich beim Zusammenbringen der Lsgg. von 2 Mol. $(NH_4)H_2AsO_4$ und 1 Mol. $3(NH_4)_2O,7MoO_3$ ab. Aus der Mutterlauge erhält man f). (Vgl. III, 2, 604.) — Weißes, amorphes Pulver. (Ist wahrscheinlich 2 Mol. von f + $(NH_4)_2Mo_2O_7$.) Friedheim u. Meschoirer.

		Meschoirer.
$7(NH_4)_2O$	10.90	11.09
$2As_2O_5$	13.76	13.97
$14MoO_3$	60.27	59.60
$28H_2O$	15.07	
$7(NH_4)_2O,2As_2O_5,14MoO_3,28H_2O$	100.00	

i) $5(NH_4)_2O,As_2O_5,16MoO_3$ *mit* 5, 9 *oder* 12 *Mol.* H_2O. (Vgl. III, 2, 601.) — Fällt beim Vermischen der Lsgg. von einem Mol. $(NH_4)H_2AsO_4$ und einem Mol. $3(NH_4)_2O,7MoO_3$ nieder. Gibbs; Friedheim u. Meschoirer. — Weißes, mikrokristallinisches Pulver; schwerlösl. in k. W., in heißem trübe lösl. Ll. in NH_3. Wird von HNO_3 kaum angegriffen. Gibbs. — Die Verb. mit 12 Mol. W. bildet sich beim Eingießen einer Lsg. von 1 Mol. der Säure 1 : 18 in 6 Mol. verd. NH_3. Sie wird, im Gegensatz zur obigen, durch HNO_3 rasch in das bekannte gelbe Salz m) verwandelt. — Weißes, mikrokristallinisches Pulver; u. Mk. rechtwinkelig durchkreuzte Kriställchen in Schwalbenschwanzform. Pufahl.

		Meschoirer. Wie getrocknet?
$5(NH_4)_2O$	9.02	9.00
As_2O_5	7.97	7.88
$16MoO_3$	79.89	80.03
$5H_2O$	3.12	3.24
$5(NH_4)_2O,As_2O_5,16MoO_3,5H_2O$	100.00	100.15

			Gibbs. Mit Filtrierpapier getr.
$5(NH_4)_2O$	260	8.73	9.00
As_2O_5	230	7.77	7.68
$16MoO_3$	2304	77.92	77.97
$9H_2O$	162	5.48	5.45
$5(NH_4)_2O,As_2O_5,16MoO_3,9H_2O$	2956	100.00	100.10

	Pufahl.	Mol. Verhältn.
$5(NH_4)_2O$	8.68	5.0
As_2O_5	7.65	1
$16MoO_3$	76.64	16.0
$12H_2O$	7.22	12.0
$5(NH_4)_2O,As_2O_5,16MoO_3,12H_2O$	100.19	

k) $2(NH_4)_2OAs_2O_5,18MoO_3,17H_2O$. — Beim Verdunsten einer mit einem Mol. Ammoniumkarbonat versetzten Lsg. von einem Mol. der Säure 1 : 18 sammeln sich am Boden der Schale kleine, farblose Kristalle

an, während an der Oberfläche der Flüssigkeit sich die Verbindung k) ausscheidet. PUFAHL. — Rötlichgelbe, glänzende, 2 bis 3 mm lange und 1 bis 2 mm dicke Kristalle des triklinen Systems. a : b : c = 0.604 : 1 : 0.974. — α = 120°32'; β = 129°39,; γ = 120°9' (korrrigiert MUTHMANN). Beobachtete Formen c{001}, b{010}, m{110}, m'{1$\bar{1}$0}, q{021}, o{$\bar{1}$11}. Wechselnder Habitus; Vertikalzone meist vorherrschend. Flächen meist gekrümmt. (001) : (1$\bar{1}$0) = *68°45'; (001 : (110) = 58°1'; (001) : (021) = *48°6'; (010) : (110) = *49°59'; (001) : (010) = *73°38'; (0$\bar{1}$0) : (1$\bar{1}$0) = *74°23'. SCHEIBE. — Konstitution: Vgl. S. 607.

		PUFAHL.
$2(NH_4)_2O$	3.22	3.21
As_2O_5	7.11	7.10
$18MoO_3$	80.19	80.28
$17H_2O$	9.48	9.49
$2(NH_4)_2O,As_2O_5,18MoO_3,17H_2O$	100.00	100.08

Das gleichzeitig entstehende farblose Salz wurde nicht analysiert. PUFAHL.

l) $3(NH_4)_2O,As_2O_5,18MoO_3,14H_2O$. — Scheidet sich durch Zusatz von festem NH_4Cl aus einer Lsg. von 1 Mol. H_3AsO_4 und 8 bis 9 Mol. MoO_3 in HNO_3 aus. Orangegelbe Prismen. — Ll. in W. und in Alkohol. Sehr unbeständig. (Enthielt 4.86 $(NH_4)_2O$; ber. 4.84.) KEHRMANN.

m) $3(NH_4)_2O,As_2O_5,24MoO_3,12H_2O$. — Von SONNENSCHEIN 1851 entdeckt. — 1. Scheidet sich aus einer mit wenig H_3AsO_4 versetzten Lsg. von Ammoniummolybdat in HNO_3 durch Zusatz von NH_4NO_3 und Erwärmen auf 60 bis 70° aus. PUFAHL. Erwärmt man nach SONNENSCHEIN auf 100°, so fällt auch Molybdänsäure nieder. PUFAHL. Dieser Nd. entsteht noch in Flüssigkeiten, die sehr wenig H_3AsO_4 enthalten, nach STRUVE noch in der Lsg. von $^1/_{80}$ mg, nicht mehr von $^1/_{60}$ mg. HCl, Metallchloride, überschüssige H_3AsO_4 verhindern die Rk. ganz oder teilweise. PUFAHL. — 2. Aus sämtlichen löslichen Salzen der Reihe 1 : 18 durch Zusatz von NH_4NO_3 zu ihrer salpetersauren Lsg. und durch Erwärmen. PUFAHL. — Kanariengelbes, schweres Pulver; u. Mk. meist durchsichtige, gelbe, rundliche Körnchen, selten deutliche Rhombendodekaeder. — Verliert bei 110° 10 Mol. W., bei 140 bis 150° den Rest; das entwässerte geht an der Luft wieder in das ursprüngliche Salz mit 12 Mol. W. über. PUFAHL. — Beim Erhitzen in einer Glasröhre verflüchtigen sich NH_3 und As_2O_3, während Molybdänoxyd zurückbleibt. STRUVE. Wird von W., besonders beim Kochen zersetzt; ll. in NH_3, ebenso, etwas schwerer, in erwärmter H_2SO_4 und in kochender Lsg. von H_3AsO_4, PUFAHL; die Lsg. in H_2SO_4 kann, ohne daß eine sichtbare Veränderung vor sich geht, mit W. verdünnt werden, STRUVE; schwer lösl. in Molybdänsäurelsg., in HNO_3 und in konz. Lsg. von NH_4NO_3. PUFAHL. Königswasser verwandelt das Salz in die beiden Arsenmolybdänsäuren I, C, b, α) und I, C, b, β), DEBRAY. Bringt man das Salz zu Zn und H_2SO_4, so entweicht erst nach einiger Zeit AsH_3. STRUVE.

		SELIGSOHN. Nach 1), bei 100° getrocknet.
$3(NH_4)_2O$	3.96	4.26
As_2O_5	5.82	6.31
$24MoO_3$	87.49	
$6H_2O$	2.73	1.67
$3(NH_4)_2O,As_2O_5,24MoO_3,6H_2O$	100.00	

		PUFAHL. Nach 1), lufttrocken.
$3(NH_4)_2O$	3.84	3.76
As_2O_5	5.67	5.64
$24MoO_3$	85.16	85.07
$12H_2O$	5.32	5.31
$3(NH_4)_2O,As_2O_5,24MoO_3,12H_2O$	99.99	99.78

DEBRAY gab dem Salz die Formel $3(NH_4)_2O,As_2O_5,20MoO_3$, ohne Analysen mitzuteilen.

n) *Verschiedene, nicht genauer untersuchte Ammoniumarsenmolybdate.* — Ein Körper $7(NH_4)_2O,2As_2O_5,26MoO_3,47H_2O$ bildet sich aus dem bei der Einw. von 3 Mol. $3(NH_4)_2O,7MoO_3$ auf 14 Mol. $(NH_4)H_2AsO_4$ zuerst entstandenen Nd. f) bei längerem Aufenthalt in der Mutterlauge. Weißes, amorphes Pulver. — $9(NH_4)_2O,2As_2O_5,24MoO_3,40H_2O$ ist das Produkt der Einw. von H_3AsO_4 auf $3(NH_4)_2O,7MoO_3$. Weißes amorphes Pulver. — $6(NH_4)_2O,As_2O_5,15MoO_3,3H_2O$ bildet sich bei der Einw. von 1 Mol. NH_3 auf 1 Mol. des NH_4-Salzes 1 : 1 : 6. Weißes, mikrokristallinisches Pulver. FRIEDHEIM und MESCHOIRER.

III. Arsen, Molybdän und Schwefel. A. *Allgemeines.* — Abgesehen von der unter B) angeführten, nicht näher charakterisierten Verb., sind Arsen, Molybdän und Schwefel enthaltende Körper als sog. „geschwefelte Arsenmolybdate" von WEINLAND u. SOMMER (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) **48**) beschrieben worden. — Dieselben entstehen aus MoS_3 und Sulfarsenaten oder aus As_2S_5 und Sulfomolybdaten, ferner aus MoS_3 und Sulfoxyarsenaten sowie aus As_2S_5 und Sulfoxymolybdaten. — Es lassen sich nach WEINLAND u. SOMMER die folgenden Gruppen unterscheiden:

1. *Völlig geschwefelte Salze.* a) *Verbindung von der allgemeinen Formel* $2R_2S,As_2S_5,2MoS_3,xH_2O$. — Bekannt sind das K-Salz (vgl. S. 616), das Na-Salz (vgl. S. 620), das Ammoniumsalz (vgl. unten bei C)), ferner die Verb. $2BaS,As_2S_5,2MoS_3,14H_2O$ (vgl. S. 622). — Diese Körper werden als „Pyrosulfarsensulfomolybdate" betrachtet und sind entweder komplex (Konstitutionsformel I) oder Doppelsalze von Metasulfarsenat und Pyrosulfomolybdat (II):

$$\text{I. } S{=}\left(As\begin{matrix}/\!\!/S\\ -SR\\ \diagdown S{-}MoS_3R\end{matrix}\right)_2 \qquad \text{II. } 2RAsS_3,R_2Mo_2S_7$$

Formel I) ist wahrscheinlicher, da die Verbb. durch Einw. von Salicylsäure glatt in die, fraglos komplexen Verbb. der folgenden Reihe übergehen.

b) *Verbindungen von der allgemeinen Formel* $RAsS_3(MoS_3)$. — Man kennt das Kaliumsalz (vgl. S. 616) und das Natriumsalz (vgl. S. 621). Entweder ist bei ihnen das Metallatom an Arsen gebunden (Formel s. Original), oder es haftet am Molybdän, wie es die folgende Formel ausdrückt:

$$As\overset{S_2}{\diagdown} S{-}Mo\overset{S_2}{\diagdown}SR \;.$$

Dieselbe wird nach Analogie mit den Verbb. der Reihe $R_2O,As_2O_5,2MoO_3$ für richtiger angesehen und es sind die Verbb. als „Metasulfarsensulfomolybdate" zu bezeichnen.

2. *Schwefel und Sauerstoff enthaltende Verbindungen.* — Hierher gehören die folgenden Körper:

a) *Sog. Pyrosulfarsensulfoxymolybdate*, $R^I_4As_2S_7(Mo_2S_3O_6)$, wo $R^I = K$ (vgl. S. 617), oder Na (vgl. S. 621) ist und die Verb. $Mg_2As_2S_7(Mo_2S_3O_6)$. Höchst wahrscheinlich haftet bei ihnen der gesamte Sauerstoff an Molybdän und sind dieselben komplex (Formel s. Original).

b) *Sog. Metasulfarsensulfoxymolybdate*, $KAsS_3(MoO_2S),2^1/_2H_2O$ (vgl. S. 617) und die analoge Na-Verb. mit 5 Mol. H_2O (vgl. S. 622). Sie haben die Konstitution

$$As\overset{S_2}{\diagdown} S{-}Mo\overset{O_2}{\diagdown}SR \;.$$

Ueber die Darstellungsmethoden vgl. bei den einzelnen Verbin

B. *Arsentrisulfid-Molybdäntrisulfid.* — Eine mit Arsentrisulf
on NaSH fällt aus einer Lösung von Molybdänsäure in HCl ein du
hwarzes Pulver, welches beim Erhitzen As_2S_3 (und Schwefel?) verli
ulfid zurückbleibt. BERZELIUS.

C. $2(NH_4)_2S,As_2S_5,2MoS_3,5H_2O$. (*Ammoniumpyrosulfarsensulfomolybdat*). — Man vermischt eine konz. Lsg. von 1 Mol. Ammoniumpyrosulfarsenat (dargestellt durch Lösen von As_2S_5 in $(NH_4)_2S$) mit einer solchen von 2 Mol. Ammoniumsulfomolybdat und setzt zu dieser Flüssigkeit allmählich unter Erwärmen 4 Mol. Salicylsäure. Der entstehende amorphe Nd. wird abfiltriert und zum Filtrat solange A. gesetzt, bis sich ein roter, feinnadeliger Nd. bildet, der abgesaugt, zur Entfernung des Ammoniumsalicylats mit A. gewaschen und dann in möglichst wenig W. gelöst wird. Diese Lsg. wird wiederum filtriert, mit einigen Tropfen $(NH_4)_2S$ auf dem Wasserbade erwärmt, und dann mit soviel A. versetzt, daß sie eben noch klar bleibt. Sie erstarrt beim Erkalten zu einem dicken Brei scharlachroter Nadeln, die abgesaugt und in einer NH_3-Atmosphäre über KOH getrocknet werden. — Auch erhältlich durch Erwärmen von 2 Mol. MoS_3 mit einer Lsg. von 1 Mol. Ammoniumsulfoarsenat; so jedoch unrein und durch Umkristallisieren nicht zu reinigen. — Zersetzt sich schon beim Stehen an der Luft unter Abgabe von H_2S und NH_3; so zersetztes Salz löst sich nur trübe in W. Aeußerlich der analogen K-Verbindung (S. 616) gleichend. WEINLAND u. SOMMER (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 48).

		WEINLAND u. SOMMER.	
NH_4	7.83	6.85	6.92
As	16.30	16.48	16.92
Mo	20.87	21.19	
S	45.22	45.41	45.55
H_2O	9.78	10.05 (Diff.)	
$2(NH_4)_2S,As_2S_5,2MoS_3,5H_2O$	100.00	99.98	

IV. Arsen, Molybdän und Kalium. — *Uebersicht:* A. Kaliumarsenmolybdate, S. 613. — B. Kaliumsulfarsensulfomolybdate, S. 616. — C. Kaliumsulfarsensulfoxymolybdate, S. 617.

A. *Kaliumarsenmolybdate.* — Die hier besprochenen Körper sind nach steigendem Gehalt an MoO_3 geordnet. Es ist

	in $K_2O : As_2O_5 : MoO_3$		in $K_2O : As_2O_5 : MoO_3$
a)	1 : 1 : 2	f)	3 : 1 : 6
b)	2 : 1 : 4	g)	5 : 1 : 16
c)	2 : 1 : 5	h)	1 : 1 : 18
d)	5 : 2 : 10	i)	3 : 1 : 18
e)	1 : 1 : 6	k)	3 : 1 : 24

a) $K_2O,As_2O_5,2MoO_3,5H_2O$. — Bildet sich bei der Einw. von zwei, drei und vier Mol. MoO_3 auf 2 Mol. KH_2AsO_4 neben anderen Prodd. (Vgl. III, 2, 600). Zur Darst. löst man 2 Mol. MoO_3 in einer Lsg. von 2 Mol. KH_2AsO_4 und 2 Mol. H_3AsO_4 und verdampft zur Kristallisation. — Seidenglänzende Nädelchen, die meist zu Halbkugeln von 6 mm Durchmesser vereinigt sind; verliert bei 100° 3 Mol. W., von 120 bis 180° das vierte Mol. und das fünfte noch nicht vollständig bei 350°. Schmilzt beim Erhitzen unter Aufblähen zu einem anfangs hellbraunen, später tiefgrünen und schließlich fast schwarzen Glase, worauf bei erhöhter Temp. O entweicht. Die erkaltete Schmelze löst sich in W. mit blauer Farbe, eine Folge der Reduktion der Molybdänsäure durch das beim Erhitzen gebildete As_2O_3. FRIEDHEIM u. MACH.

	MACH. Aus 2 Mol. KH_2AsO_4 und 2 Mol. MoO_3. 1) Lufttrocken.	2)	Mol. Verh. von 2)
K_2O	12.30	12.83	1
As_2O_5	31.44	32.90	1.047
$2MoO_3$	43.92	42.57	2.11
$5H_2O$	12.34	11.70	4.76
$K_2O,As_2O_5,2MoO_3,5H_2O$	100.00	100.00	

b) $2K_2O,As_2O_5,4MoO_3$ *mit* 5 *bzw.* 8 *Mol.* H_2O. — Entsteht neben anderen Körpern bei der Einw. von 1 und 2 Mol. MoO_3 auf 2 Mol. KH_2AsO_4. Weißes, amorphes Pulver. FRIEDHEIM u. MACH.

		MACH. Aus 1 MoO_3 u. $2KH_2AsO_4$.
$2K_2O$	17.83	17.78
As_2O_5	21.21	22.23
$4MoO_3$	53.11	
$5H_2O$	8.30	9.74
$2K_2O,As_2O_5,4MoO_3,5H_2O$	100.00	

		MACH. Aus 2 MoO_3 u. $2KH_2AsO_4$.
$2K_2O$	16.55	15.16
As_2O_5	20.21	19.65
$4MoO_3$	50.60	
$8H_2O$	12.64	11.96
$2K_2OAs_2O_5,4MoO_3,8H_2O$	100.00	

c) $2K_2O,As_2O_5,5MoO_3$, *mit* H_2O. — Entspricht einem kristallinischen Phosphat. — Findet sich wie a) und b) unter den Produkten der Einw. von 2 Mol. MoO_3 auf 2 Mol. KH_2AsO_4, bestehend aus a), b), c), d) und g). FRIEDHEIM (*Z. anorg. Chem.* 2, (1892) 346), und zwar in der zweiten, dritten oder vierten Ausscheidung mehr oder weniger rein. Der Wassergehalt ist schwankend und beträgt 10, 11 oder 21 Mol.

		MACH.	gef. Mol.Verh.
$2K_2O$		14.97	2.075
As_2O_5		17.64	1
$5MoO_3$		53.61	4.83
$10H_2O$		13.78	9.98
$2K_2O,As_2O_5,5MoO_3,10H_2O$		100.00	

		MACH.
$2K_2O$	12.42	12.18
As_2O_5	15.17	15.29
$5MoO_3$	47.48	
$21H_2O$	24.93	25.50
$2K_2O,As_2O_5,5MoO_3,21H_2O$	100.00	

d) $5K_2O,2As_2O_5,10MoO_3$ *mit* H_2O. — 1. Bildet sich, wie die vorhergehenden, bei der Rk.: $2MoO_3 + 2KH_2AsO_4$, und zwar war es einmal das zweite Ausscheidungsprodukt. — 2. Findet sich unter den Zersetzungsprodukten von b) durch h. Wasser. FRIEDHEIM (*Z. anorg. Chem.* 2, (1892) 343). — 3. Entsteht aus 2 Mol. H_3AsO_4 mit 1 Mol. K_2MoO_4 als erste Fällung, mit 10 Mol. W.; und umgekehrt, wenn 1 Mol. MoO_3 auf 2 Mol. KH_2AsO_4 einwirkt, im letzteren Fall nur annähernd (mit 8 Mol. Wasser). — Weißes, amorphes Pulver. FRIEDHEIM u. MACH.

		MACH. Nach 3)
$5K_2O$	17.36	16.07
$2As_2O_5$	16.96	16.88
$10MoO_3$	53.08	
$19H_2O$	12.60	12.80
$5K_2O,2As_2O_5,10MoO_3,19H_2O$	100.00	

		MACH. Nach 2)
$5K_2O$	16.70	16.47
$2As_2O_5$	16.31	16.57
$10MoO_3$	51.04	
$25H_2O$	15.95	15.95
$5K_2O,2As_2O_5,10MoO_3,25H_2O$	100.00	

		MACH. Nach 1)
$5K_2O$	15.79	14.69
$2As_2O_5$	15.48	15.41
$10MoO_3$	48.27	
$34H_2O$	20.51	20.79
$5K_2O,2As_2O_5,10MoO_3,34H_2O$	100.00	

e) $K_2O,As_2O_5,6MoO_3,5H_2O$. — *Bildung.* S. III, 2, 603. — Man löst 3 Mol. MoO_3 in 1 Mol. KH_2AsO_4 in der Siedehitze und verdunstet zur Kristallisation. FRIEDHEIM u. MACH. — Sehr kleine, glänzende Kriställchen des quadratischen Systems; kombiniert sind {001} mit {110} und {001} mit {111}; optisch einachsig. SCHEIBE. — Verliert beim Erhitzen O, woraus die Konstitution folgt (vgl. III, 2, 601). — Ll. in h. W. ohne Zersetzung. FRIEDHEIM.

		PUFAHL. Aus der freien Säure u. K_2CO_3.	MACH. Aus KH_2AsO_4 u. MoO_3.
K_2O	7.36	7.23	7.24
As_2O_5	18.00	18.06	18.52
$6MoO_3$	67.60	67.82	67.37
$5H_2O$	7.04	7.10	6.87
$K_2O,As_2O_5,6MoO_3,5H_2O$	100.00	100.21	100.00

f) $3K_2O,As_2O_5,6MoO_3,8H_2O$. — 1. Aus de[illegible] nd K_2CO_3 in berechneten Mengen. PUFAHL. — 2. Drei Mol. M[illegible] Mol. K_3AsO_4 direkt zu der Verbindung. F[illegible]

amorphes Pulver, FRIEDHEIM; bei 300facher Vergrößerung auch vereinzelte Nadeln. PUFAHL. — Körper derselben Zus. bilden sich ferner: 3. Aus einer h. Lsg. von 1 Mol. MoO_3 und 2 Mol. KH_2AsO_4 als erste Ausscheidung (mit $13H_2O$). — 4. Beim Behandeln von b) mit h. W. und Verdampfen der Flüssigkeit (mit $44H_2O$). — 5. Bei der Einw. von 2 Mol. MoO_3 auf 2 Mol. K_2HAsO_4; das MoO_3 löst sich in der Wärme auf und beim Erkalten scheidet sich zuerst das besprochene Salz (mit $25H_2O$) und dann unverändertes K_2HAsO_4 aus. — Weiße, amorphe Pulver, die durch W. zersetzt werden. Ihrer Entstehung nach sind sie wahrscheinlich Isomere von den nach 1) und 2) erhaltenen. FRIEDHEIM u. MACH.

		MACH. Nach 2).
$3K_2O$	18.59	19.49
As_2O_5	15.13	15.61
$6MoO_3$	56.82	
$8H_2O$	9.46	9.42
$3K_2O,As_2O_5,6MoO_3,8H_2O$	100.00	

		MACH. Nach 3).
$3K_2O$	17.55	16.03
As_2O_5	14.28	14.78
$6MoO_3$	53.64	
$13H_2O$	14.53	16.22
$3K_2O,As_2O_5,6MoO_3,13H_2O$	100.00	

		MACH. Nach 5).
$3K_2O$	15.44	15.16
As_2O_5	12.59	12.15
$6MoO_3$	47.43	49.43
$25H_2O$	24.64	23.26
$3K_2O,As_2O_5,6MoO_3,25H_2O$	99.99	100.00

		MACH. Nach 4).
$3K_2O$	13.03	12.44
As_2O_5	10.61	10.48
$6MoO_3$	39.84	
$44H_2O$	36.52	35.66
$3K_2O,As_2O_5,6MoO_3,44H_2O$	100.00	

g) $5K_2OAs_2O_5,16MoO_3$ *mit* H_2O. — Ein kristallinisches analog zusammengesetztes NH_4-Salz ist bekannt (vgl. S. 610). — 1. Der aus der h. Lsg. von 2 Mol. MoO_3 und 2 Mol. KH_2AsO_4 in W. beim Erkalten sich zuerst ausscheidende Körper besitzt annähernd diese Zusammensetzung. — 2. Bleibt beim Behandeln von b) mit W. zurück [siehe auch bei f)]. — 3. Bei der Rk.: $2MoO_3 + KH_2AsO_4$ als erste Fällung. — Weiße, amorphe Pulver. FRIEDHEIM u. MACH.

		MACH. Nach 2).
$5K_2O$	15.05	15.20
As_2O_5	7.34	7.24
$16MoO_3$	73.59	
$7H_2O$	4.02	3.79
$5K_2O,As_2O_5,16MoO_3,7H_2O$	100.00	

		MACH. Nach 1).	Gef. Mol. Verh.
$5K_2O$		15.07	5.361
As_2O_5		6.89	1
$16MoO_3$		73.55	17.08
$8H_2O$		4.49	8.34
$5K_2O,As_2O_5,16MoO_3,8H_2O$		100.00	

h) $K_2O,As_2O_5,18MoO_3,25H_2O$. — *Bildung.* — Siehe III, 2, 606. — Schwefelgelbe, bis 3 mm große Kristalle, hexagonal-rhomboedrisch. — a : c = 1 : 1.2066. — Beobachtete Formen: s$\{02\bar{2}1\}$, r$\{10\bar{1}1\}$ nur als schmale Abstumpfung. $(2\bar{2}01):(02\bar{2}1)$ = *109°12'; $(10\bar{1}1):(\bar{1}101)$ = 89°26'. SCHEIBE. Gibt beim Erhitzen MoO_3 ab. FRIEDHEIM. — Ll. in k. W.; zerfällt beim Verdunsten seiner wss. Lsg. in das farblose Salz i) und in die Säure 1:18; beim Erwärmen mit HNO_3 entsteht k). PUFAHL.

	Ber. nach Mach.	PUFAHL. Aus $3H_2O,As_2O_5,18MoO_3$ u. K_2CO_3.	MACH. Aus KH_2AsO_4 u. überschüssigem MoO_3.
K_2O	2.79	2.83	2.91
As_2O_5	6.79	6.79	7.06
$18MoO_3$	77.00	76.80	
$25H_2O$	13.37	13.74	13.49
$K_2O,As_2O_5,18MoO_3,25H_2O$	100.00	100.16	

i) $3K_2O,As_2O_5,18MoO_3,26H_2O$. — *Bildung.* Siehe III, 2, 607. — Quarzartige, farblose, glasglänzende, 2 mm lange und 0.5 mm dicke Kriställchen des hexagonalen Systems. PUFAHL, FRIEDHEIM. — a : c = 1 : 0.7573. — Beobachtete Formen: p$\{10\bar{1}0\}$, o$\{10\bar{1}1\}$, c$\{0001\}$ untergeordnet. $(10\bar{1}0):(10\bar{1}1)$ = *48°50'; $(10\bar{1}1):(0001)$ = 41°10'; $(10\bar{1}1):(\bar{1}011)$ = 82°20'. SCHEIBE. — Isom [illegible] dem Na-Salz.

— Gibt beim Erhitzen kein MoO_3 ab. Friedheim. Schwer lösl. in Wasser; wird durch HNO_3 in k) verwandelt. Pufahl. — Aus dem gelben NH_4-Salz 3:1:18 (vgl. S. 611) stellte Kehrmann (*Z. anorg. Chem.* 7, (1894) 421) durch Umsetzung mit KCl ein gelbes, kristallinisches, in Wasser leicht lösliches Salz dar, für welches die Analyse die Zus. von i) nur mit 7 Mol. W. ergab; ber. für $3K_2O,As_2O_5,18MoO_3, 14H_2O$: 8.42% K_2O, 6.85% As_2O_5, 77.21% MoO_3, 7.52% H_2O; gef.: 7.67 H_2O. Ber. Proz. K_2O für wasserfreie Substanz: 9.11, gef.: 9.26. — Einige Eigenschaften dieser Verb., z. B. leichte Löslichkeit in W., gelbe Farbe stehen in einem, kaum allein aus dem verschiedenen Wassergehalte zu erklärenden Gegensatz zu den von Pufahl und Friedheim übereinstimmend für i) festgestellten. Weinland (VI. Aufl. dieses Werkes, Bd. II, 2, S. 724).

	Ber. nach Mach	Pufahl. Aus $3H_2O,As_2O_5,18MoO_3$ u. K_2CO_3.	Mach. Aus KH_2AsO_4 u. überschüssiger MoO_3.
$3K_2O$	7.89	7.77	7.79
As_2O_5	6.44	6.35	6.66
$18MoO_3$	72.56	71.58	
$26H_2O$	13.10	13.91	13.45
$3K_2O,As_2O_5,18MoO_3,26H_2O$	100.00	99.61	

Pufahl nimmt 28 Mol. W. an, in welchem Fall die Verb. 6.37% As_2O_5, 71.83% MoO_3, 7.82% K_2O, 13.98% H_2O verlangt.

k) $3K_2O,As_2O_5,24MoO_3,12H_2O$. — Zuerst von Debray beobachtet. — *Bildung.* Siehe III, 2, 601. — Man erwärmt $3(NH_4)_2O,7MoO_3$ mit Kalilauge bis zur Verflüchtigung des NH_3, trägt diese Flüssigkeit in überschüssige HNO_3 ein, fügt die berechnete Menge H_3AsO_4 hinzu und erwärmt einige Zeit auf 60 bis 70°. Pufahl. — Kanariengelbes Pulver, u. Mk. durchsichtige, gelbliche, rundliche Körnchen, selten Rhombendodekaeder. — Etwas lösl. in schwach salpetersaurem W. mit gelber Farbe. — Verhält sich im übrigen wie das NH_4-Salz. Pufahl.

		Pufahl.
$3K_2O$	6.74	6.69
As_2O_5	5.50	5.47
$24MoO_3$	82.60	82.33
$12H_2O$	5.16	5.08
$3K_2O,As_2O_5,24MoO_3,12H_2O$	100.00	99.57

Nach Debray entspricht die Zus. des gelben Nd., welcher in der salpetersauren Lsg. der Säure 1 : 18 durch KNO_3 entsteht, der Formel $3K_2O,As_2O_5,20MoO_3$; diese Entstehungsweise, sowie die Eigenschaften des Körpers machen es höchst wahrscheinlich, daß Debray das Salz k) unter den Händen hatte.

B. *Kaliumsulfarsensulfomolybdate.* (Vgl. S. 612.) a) $2K_2S,As_2S_5,2MoS_3,8H_2O$. (*Kaliumpyrosulfarsensulfomolybdat*). — Nach den Darst.-Methoden 2), 3), und 4) des analogen Na-Salzes (S. 620), wobei die dort angegebenen Erscheinungen zu beobachten sind. — Feine Nadeln von derselben Form wie das Na-Salz; feucht lebhaft rot, trocken dunkelrot, infolge der feinnadeligen Struktur starken Seidenglanz zeigend. Gepulvert schön ziegelrot. Nicht hygroskopisch, sll. in W., unl. in Alkohol. Verhält sich gegen Reagentien wie das Na-Salz. Weinland u. Sommer (*Z. anorg. Chemie* 15, (1897) 47).

		Weinland u. Sommer.		
K	14.74	14.34	14.26	13.95
As	14.18	14.25	14.48	14.05
Mo	18.15	18.47		
S	39.32	38.89	39.04	39.28
H_2O	13.61	13.66	13.99	13.76
$2K_2S,As_2S_5,2MoS_3,8H_2O$	100.00	99.61		

b) $KAsS_3(MoS_3),4H_2O$. (*Kaliummetasulfarsensulfomolybdat*). — Darst. analog dem entsprechenden Na-Salz. S. 6[illegible] [illegible]trocken dunkelrotes Pulver. Weinland u. Sommer ([illegible]).

		Weinland u. Sommer.
K	8.23	7.27
As	15.82	15.62
Mo	20.25	20.87
S	40.51	40.63
H_2O	15.19	14.96
$KAsS_3(MoS_3),4H_2O$	100.00	99.35

C. *Kaliumsulfarsensulfoxymolybdate.* a) $K_4As_2Mo_2O_3S_{10}$. (*Kaliumpyrosulfarsensulfoxymolybdat*). α) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Man fügt zu einer Lsg. von zwei Mol. MoS_3 in vier Mol. KOH unter Erwärmen allmählich ein Mol. As_2S_5 hinzu und kocht einige Zeit, wobei nur etwas S ungelöst bleibt, der abfiltriert wird. Aus der stark konz. Lsg. kristallisieren nach einiger Zeit rote Nadeln von $2K_2S,As_2S_5,2MoS_3,8H_2O$ (vgl. B, a)), deren Mutterlauge dann zu einer kristallinischen M. von sammetähnlicher Oberfläche erstarrt. Durch Umkristallisieren zu reinigen. — 2. Man löst 2 Mol. MoO_3 in 4 Mol. KSH, wobei etwas H_2S entweicht, und trägt in der Wärme 1 Mol. As_2S_5 ein. Aus der konz. Lsg. scheidet sich zunächst $KAsS_3(MoO_2S),2^1/_2H_2O$ ab (vgl. C, b)), darauf das Pyrosalz, welches durch zweimaliges Umkristallisieren zu reinigen ist. — Gelbe, feine, sechsseitige, glänzende Nadeln mit gerader Abstumpfung. Nicht hygroskopisch, aber sll. in W. mit gelber Farbe. HCl fällt einen gelbbraunen, flockigen Nd., Essigsäure fällt nicht, doch färbt sich die Lsg. bald dunkelrot. Erdalkalien fällen nicht, Mn-, FeO-, Co- und Ni-Salze bringen erst nach einiger Zeit einen schwarzbraunen, flockigen Nd. hervor. $AgNO_3$ fällt schwarzbraun, $CuSO_4$ rotbraun, beide Nd. sind unl. in NH_3. Wenig $ZnSO_4$ fällt nicht, ein Ueberschuß gibt einen schmutzig gelbroten Nd., unl. in NH_3, lösl. in KOH. Weinland u. Sommer (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 55).

		Weinland u. Sommer.	
K	16.02	16.08	15.86
As	15.40	15.44	15.14
Mo	19.71	18.82	19.62
S	32.85	32.86	32.52
O	4.93	5.62 (Diff.)	5.21 (Diff.)
H_2O	11.09	11.18	11.65
$K_4As_2S_7(Mo_2O_3S_3),6H_2O$	100.00	100.00	100.00

β) *Mit 10 Mol. H_2O.* — Entstand, als eine Lsg. von 2 Mol. Kaliumsulfomolybdat (dargestellt durch Erwärmen von Ammoniumsulfomolybdat mit Kaliumsulfid) längere Zeit mit 1 Mol. K_2HAsO_4 gekocht wurde. Die dunkelbraune Farbe der Flüssigkeit wird dabei gelbrot und es scheidet sich ein brauner, amorpher Nd. ab. Aus dem konz. Filtrat kristallisiert zuerst $K_2O,3MoO_3$, darauf diese Verb. in gelben Nadeln. Weinland u. Sommer (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 53).

		Weinland u. Sommer.	
K	14.91	14.85	
As	14.34	14.19	14.04
Mo	18.36	18.23	17.61
S	30.59	30.46	30.41
O	4.59	4.89 (Diff.)	
H_2O	17.21	17.38	
$K_4As_2S_7(Mo_2O_3S_3),10H_2O$	100.00	100.00	

b) $KAsS_3(MoO_2S),2^1/_2H_2O$. (*Kaliummetasulfarsensulfoxymolybdat*). — Bildung siehe bei C, a, α). — Das zuerst schwefelgelbe Salz wird bei mehrfachem Umkristallisieren schön orangerot. Der S-Gehalt nimmt dabei etwas zu. Bei häufigem Umkristallisieren zersetzt es sich jedoch unter Abscheidung eines schmutziggrauen Körpers, während die Mutterlauge grün wird. — Feines, orangerotes Pulver, bei starker Vergrößerung aus würfelähnlichen Kriställchen bestehend. Mit gelber Farbe etwas lösl. in

kaltem W., ll. in heißem. Die h. Lsg. erstarrt, wenn verdünnt, zu einer gallertartigen M.; aus konz. h. Lsg. fällt es immer als Pulver aus. — HCl fällt aus der wss. Lsg. einen rotgelben, flockigen Nd., das Filtrat ist frei von As und Mo. Essigsäure fällt nicht und verändert die Farbe der Lsg. nicht. Mg-, Mn- und Zn-Salze fällen nicht, dagegen geben auch verd. Lsgg. mit NH_4-, Ca-, Sr- und Ba-Salzen sofort amorphe, gelbe Ndd., die in k. W. unl., in viel h. W. lösl. sind und beim Erkalten wieder ausfallen. FeO-, Co- und Ni-Salze fällen erst im Ueberschuß schmutziggelb. Wenig Ag- oder Cu-Salz gibt einen schmutziggelben bzw. braunroten, ein Ueberschuß davon einen schwarzbraunen Nd. — Beim Erhitzen im Röhrchen entweicht SO_2, langsam bereits bei 100°. WEINLAND u. SOMMER (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 60).

		WEINLAND u. SOMMER.
K	9.40	9.22
As	18.07	18.68
Mo	23.13	22.96
S	30.85	29.91
O	7.71	7.89 (Diff.)
H_2O	10.84	11.34
$KAsS_3(MoO_2S),2.5H_2O$	100.00	100.00

V. Rubidiumarsenmolybdate. a) $Rb_2O,As_2O_5,6MoO_3$. — Fällt durch Zusatz von $RbNO_3$ zu einer wss. Lsg. der Säure 1 : 6 nieder. — Weißes, mikrokristallinisches Pulver, das u. Mk. Würfel, Oktaeder und deren Kombinationen darstellt. Schwer lösl. in Wasser. PUFAHL.

b) *Rubidiumsalz der Reihe 1 : 18.* — Dasselbe entsteht aus der Säure 1 : 18 und $RbNO_3$. — Das Salz bildet große, orangefarbige, wahrscheinlich trikline Kristalle. Wird durch HNO_3 in eine gelbe Verb. verwandelt, die wahrscheinlich das Analogon des NH_4-Salzes 3 : 1 : 24 (III, 2, 611) ist. PUFAHL.

VI. Cäsiumarsenmolybdate. a) $Cs_2O,As_2O_5,6MoO_3$. — Bildet sich wie das Rb-Salz. — Weißes, kristallinisches Pulver, u. Mk. Kristalle des hexagonalen Systems, Kombinationen von Rhomboëder und Basis. — Schwer lösl. in Wasser. PUFAHL.

b) *Cäsiumsalz der Reihe 1 : 18.* — Dasselbe fällt beim Vermischen konz. Lsgg. von $CsNO_3$ und der Säure 1 : 18 nieder. — Gelbes Pulver, das bei 235facher Vergrößerung aus sechsseitig begrenzten Tafeln und Säulen besteht, die optisch einaxig sind und positive Doppelbrechung zeigen. Beim Erwärmen mit HNO_3 scheint es, wie das Rb-Salz, in die Verb. der Reihe 1 : 24 überzugehen. PUFAHL.

VII. Lithiumarsenmolybdate. a) $Li_2O,As_2O_5,6MoO_3,14H_2O$. — Durch Zusatz von Li_2CO_3 in berechneter Menge zu einer Lsg. der Säure 1 : 6 und Verdampfen. — Farblose, bis 10 mm große Kristalle des quadratischen Systems. Sll. in Wasser. PUFAHL.

Das Li-Salz 3 : 1 : 6 darzustellen, gelang nicht; es entstand eine dickflüssige Lsg., ohne Neigung zu kristallisieren. PUFAHL.

		PUFAHL.
Li_2O	2.18	2.25
As_2O_5	16.71	16.79
$6MoO_3$	62.79	62.63
$14H_2O$	18.32	18.43
$Li_2O,As_2O_5,6MoO_3,14H_2O$	100.00	100.10

b) $3Li_2O,As_2O_5,18MoO_3,34H_2O$. Aus der zugehörigen Säure und Li_2CO_3. — Honiggelbe, 15 mm lange und 6 bis 8 mm dicke Kristalle des monoklinen Systems. — a : b : c = 1.2982 : 1 : 0,8381; β = 101°28'. Beobachtete Formen: a{100}, m{110}, q {011}; kurz prismatisch. (110) : (1$\bar{1}$0) = *103°40'; (011) : (0$\bar{1}$1) = *78°48'; (100) : (011) = *81°10'; (110) : (011) = 53°34'. SCHEIBE. — Die bei 15° gesättigte, sehr dickflüssige Lsg. besitzt D. 2.481. PUFAHL.

		Pufahl.
$3Li_2O$	2.55	2.58
As_2O_5	6.53	6.52
$18MoO_3$	73.54	73.69
$34H_2O$	17.38	17.35
$3Li_2O,As_2O_5,18MoO_3,34H_2O$	100.00	100.14

VIII. Arsen, Molybdän und Natrium. A. *Natriumarsenmolybdate.* a) $Na_2O,As_2O_5,2MoO_3,8H_2O$. — (Vgl. III, 2, 600.) — Aus einer Lsg. von 2 Mol. MoO_3 in einer solchen von 2 Mol. NaH_2AsO_4 scheidet sich das Salz beim Abdampfen kristallinisch aus, ohne daß gleichzeitig wie beim K (III, 2, 613) und NH_4 (III, 2, 608) amorphe Körper anderer Zus. auftreten. — Farblose, große, quadratische Säulen. Friedheim u. Mach.

		Mach. Zwischen Filtrierpapier getrocknet.		
Na_2O	61.95	8.56	9.05	9.23
As_2O_5	229.6	31.62	31.24	31.48
$2MoO_3$	287.4	39.64	39.61	39.66
$8H_2O$	143.68	19.75	20.10	19.63
$Na_2O,As_2O_5,2MoO_3,8H_2O$	722.6	100.00	100.00	100.00

b) $Na_2O,As_2O_5,6MoO_3,12H_2O$. — 1. Man löst $^1/_2$ Mol. Na_2CO_3 in der wss. Lsg. von einem Mol. der Säure 1 : 6 und verdunstet zur Kristallisation. Pufahl. — 2. Man löst 3 Mol. MoO_3 in der Siedehitze in der Lsg. von einem Mol. NaH_2AsO_4 und verdampft. Friedheim u. Mach. — 3. Man nimmt c) in einer Lsg. der Säure 1 : 6 auf und engt ein. Debray. — 4. Durch Kochen berechneter Mengen As_2O_5, MoO_3 und Na_2CO_3. Debray. — Farblose, würfelförmige, bis 3 mm große Kristalle des quadratischen Systems. Hauptsächlich {001} und {100}, untergeordnet {110}. Sie zeigen positive Doppelbrechung. Scheibe. Verliert auch bei längerem Trocknen bei 150° nur sein Kristallwasser. Ll. in W. mit gelblicher Farbe; die bei 19.8° gesättigte Lsg. besitzt D. 1.678. Neutralisiert man die stark sauer reagierende wss. Lsg., so tritt alkal. Rk. ein, wenn auf ein Mol. des Salzes mehr als zwei Mol. NaOH zugesetzt sind; erwärmt man diese Lsg. auf dem Wasserbade, so nimmt sie infolge einer Spaltung des Moleküls wieder saure Reaktion an, welche so lange besteht, bis die drei Mol. MoO_3 durch je 2 Mol. NaOH gesättigt sind. Pufahl. Fügt man zur Lsg. von 2 Mol. des Salzes 1 Mol. Na_2CO_3, so erhält man beim Verdunsten der Flüssigkeit eine zähe, glasige M., aus der kein einheitlicher Körper isoliert werden konnte. Friedheim u. Mach.

	ber. Pufahl.	Pufahl. Nach 1).	Mach. Nach 2).
Na_2O	4.52	4.50	4.99
As_2O_5	16.76	16.82	17.13
$6MoO_3$	62.97	62.91	62.52
$12H_2O$	15.75	15.63	15.36
$Na_2O,As_2O_5,6MoO_3,12H_2O$	100.00	99.86	100.00

Debray gibt dieselbe Zus. an, ohne Analysen mitzuteilen.

c) $3Na_2O,As_2O_5,6MoO_3$ *mit* H_2O. — 1. Aus der Säure 1 : 6 und Na_2CO_3 in berechneten Mengen. Pufahl. — 2. Scheidet sich aus der wss. Lsg. von einem Mol. saurem Natriummolybdat und einem Mol. H_3AsO_4 beim Abdampfen aus. Friedheim u. Meschoirer. — Nach 1) weißes, amorphes Pulver; Pufahl; nach 2) mikrokristallinisches, weißes Pulver. Friedheim. — Schwer lösl. in k. Wasser. Pufahl. — Ein ebenso zusammengesetztes, aber wahrscheinlich isomeres Salz (vgl. III, 2, 604 u. 614 die K-Verb.) entsteht: 3. bei der Einw. von einem Mol. NaH_2AsO_4 auf 1 und 2 Mol. $3Na_2O,7MoO_3$; 4. durch Auflösen von 2 Mol. MoO_3 in einer Lsg. von 2 Mol. Na_2HAsO_4 und Verdunsten; im letzteren Falle befinden sich NaH_2AsO_4 und Na_2HAsO_4 in

der Mutterlauge. — Nach 3), mit $13H_2O$, weißes, kristallinisches Pulver, nach 4), mit $11H_2O$, feine, kurze Nädelchen. FRIEDHEIM.

		MESCHOIRER. Nach 2).
$3Na_2O$	12.43	12.53
As_2O_5	15.45	15.40
$6MoO_3$	57.75	57.81
$12H_2O$	14.37	14.26
$3Na_2O,As_2O_5,6MoO_3,12H_2O$	100.00	100.00

		MESCHOIRER. Nach 3).	
$3Na_2O$	12.28	12.81	12.62
As_2O_5	15.19	15.03	14.57
$6MoO_3$	57.07	57.33	57.60
$13H_2O$	15.46	14.83	15.21
$3Na_2O,As_2O_5.6MoO_3,13H_2O$	100.00	100.00	100.00

		MACH. Nach 4), zwischen Fließpapier getrocknet.
$3Na_2O$	12.58	12.65
As_2O_5	15.56	15.71
$6MoO_3$	58.45	57.43
$11H_2O$	13.41	14.21
$3Na_2O,As_2O_5,6MoO_3.11H_2O$	100.00	100.00

d) $3Na_2O,As_2O_5,18MoO_3$ *mit* 24 *bzw.* 30 *Mol.* H_2O. — 1. Aus der Säure 1 : 18 und Na_2CO_3 in berechneten Mengen. PUFAHL. — 2. Durch Einw. von 9 Mol. MoO_3 auf 2 Mol. NaH_2AsO_4; aus der Lsg. kristallisiert zunächst unverändertes NaH_2AsO_4 und dann das Salz in gelben Kristallen in einer dunkelgrünen, teilweise kristallinischen Masse. — 3. Aus einer Lsg. von 6 Mol. MoO_3 in einer solchen von einem Mol. NaH_2AsO_4 scheidet sich beim Eindampfen zuerst das Salz aus; die Mutterlauge erstarrt zu einem Brei, in dem sich die rote Säure 1 : 18 findet und der, wie durch Ueberführung mittels KCl in das K-Salz nachgewiesen werden kann, im wesentlichen auch das Na-Salz 3 : 1 : 18 enthält. FRIEDHEIM. Vgl. III, 2, 607. Das Salz kristallisiert gewöhnlich mit 24 Mol. W.; läßt man aber eine kaltgesättigte Lsg. längere Zeit (4 Wochen) stehen, so scheidet es sich mit 30 Mol. W. aus. PUFAHL.

α) *Mit 24 Mol.* H_2O. — Schwefelgelbe, glänzende, 10 mm lange und 5 mm dicke, säulenförmige Kristalle des monoklinen Systems. — a : b : c = 1.7144 : 1 : 1.7282. — $\beta = 100°28'$. Beobachtete Formen: a{100}, c{001}, m{110}, o{111}, ω{11$\bar{1}$}, r{10$\bar{1}$}, x{$\bar{9}$22}. Prismatisch nach der c-Achse. a und c vorherrschend. (100) : (001) = *79°32'; (110) : (1$\bar{1}$0) = *118°39'; ($\bar{1}$10) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = *105°50'; (100) : (110) = 59°20'; (111) : (1$\bar{1}$1) = 95°30'; (001) : (111) = 58°59'; (001) : ($\bar{1}$11) = 67°27'. Spaltbar nach a. SCHEIBE. — Hält 6 Mol. W. auch bei längerem Trocknen bei 175° zurück. — Ll. in Wasser. PUFAHL.

	ber. nach PUFAHL.	PUFAHL. Nach 1).	MACH. Nach 2).
$3Na_2O$	5.41	5.28	4.45
As_2O_5	6.68	6.70	
$18MoO_3$	75.34	75.21	
$24H_2O$	12.57	12.65	13.33
$3Na_2O,As_2O_5,18MoO_3,24H_2O$	100.00	99.84	

β) *Mit 30 Mol.* H_2O. — Farblose, etwa 3 mm lange, 1 bis 2 mm dicke Kriställchen des hexagonalen Systems, isomorph mit dem entsprechenden Kaliumsalz IV, A, i). — a : c = 1 : 0.7475. Beobachtete Formen: m{10$\bar{1}$0}, o{10$\bar{1}$1}. (10$\bar{1}$0) : (10$\bar{1}$1) = *49°12'; (10$\bar{1}$1) : (01$\bar{1}$1) = 38°8'; (10$\bar{1}$1) : (01$\bar{1}$0) = 70°56'. SCHEIBE. — Schwer lösl. in k. W.; die gelbe Lsg. liefert beim Eindampfen α). PUFAHL. — Eine Analyse ist nicht mitgeteilt. Die Versuche PUFAHL's, ein anderes Na-Salz der Reihe 1 : 18 darzustellen, waren erfolglos.

B. *Natriumsulfarsensulfomolybdate.* a) $2Na_2S,As_2S_5,2MoS_3,14H_2O$. (*Natriumpyrosulfarsensulfomolybdat*). — 1. Eine Lsg. von 1 Mol. Natriumsulfarsenat, dargestellt durch Sättigen von Natriumarsenat mit H_2S und As_2S_5, scheidet beim Eindampfen annähernd die Hälfte des Natriumsulfoarsenats aus, worauf aus der Mutterlauge obiges Salz kristallisiert. So nur schwierig rein zu erhalten. — 2. Man trägt in eine Lsg. von 1 Mol. Natriumsulfarsenat auf dem Wasserbade allmählich 2 Mol. MoS_3

ein, filtriert vom Ungelösten und von einem ausgefallenen Nd. ab, und konzentriert sehr stark, worauf das Salz nach einiger Zeit auskristallisiert, noch mit einem amorphen, braunen Pulver verunreinigt. Zur Entfernung desselben übergießt man das bei 100° getrocknete Prod. mit einer größeren Menge eiskalten W., wobei das Pulver teilweise zurückbleibt, doch ist diese Reinigung mehrfach zu wiederholen. — 3. (Beste Methode.) Man fügt zu einer Lsg. von 1 Mol. Natriumsulfarsenat und 1 Mol. MoS_3, 1 Mol. Salicylsäure und filtriert von dem geringen entstehenden Nd. ab. Sodann fällt man die Lsg. so lange mit A., als noch ein Nd. entsteht, saugt diesen ab, löst in h. W., verdunstet zur Kristallisation und kristallisiert noch einmal um. — 4. Man trägt in eine Lsg. von 2 Mol. Natriumsulfomolybdat, bereitet durch Auflösen von MoS_3 in Na_2S, langsam und unter Erwärmen, zuletzt unter Kochen 1 Mol. As_2S_5 ein, filtriert von einem amorphen Nd. ab und läßt kristallisieren. — Glänzende, dunkel granatrote, sechsseitig prismatische, derbe Kristalle von rhombischem Habitus. Sehr flächenarm, meist nur aus Prisma, einem Pinakoid und Basis, seltener noch einem Doma bestehend. Nach 2) und 4) feine rote Nadeln. — Trocken ziemlich beständig, zersetzt sich aber allmählich und ist dann in W. nicht mehr völlig lösl. — Verwittert nicht, nicht hygroskopisch, sll. in W. mit dunkelroter Farbe. Wird bei 105° vollständig wasserfrei. — Verd. Mineralsäuren fällen aus der Lsg. ein rotbraunes Sulfid unter Entw. von H_2S; Essigsäure fällt nicht, die essigsaure Lsg. erstarrt nach längerem Stehen gallertartig. — $BaCl_2$ fällt anfangs nicht, gibt aber beim Kochen allmählich einen roten Nd. $AgNO_3$ gibt eine dunkelrote Fällung, unl. in NH_3 und $(NH_4)_2S$. Es geben Ndd.: $CuSO_4$, dunkelrotbraun; $HgCl_2$ dunkelrot; $ZnSO_4$ rotbraun, lösl. in NH_3; $Co(NO_3)_2$ braun, beim Kochen schwarz werdend, unl. in NH_3, $(NH_4)_2S$ und im Ueberschuß des Sulfarsensulfomolybdats; $NiSO_4$ rotbraun; $FeSO_4$ anfangs nicht, später schwarzbraun; $MnSO_4$ fällt auch in konz. Lsg. nicht. WEINLAND u. SOMMER (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 43).

		Weinland u. Sommer.	
Na	8.34	7.53	
As	13.61	13.31	13.52
Mo	17.42	17.87	
S	37.75	37.40	37.95
H_2O	22.88	22.96	22.52
$2Na_2S,As_2S_5,2MoS_3,14H_2O$	100.00	99.07	

b) $NaAsS_3(MoS_3),6H_2O$. *Natriummetasulfarsensulfomolybdat.* — Man verreibt 1 Mol. $Na_2S,As_2S_5,2MoS_3,14H_2O$ mit $1^1/_2$ Mol. Salicylsäure (nicht ganz der berechneten Menge) unter Zusatz von W. und erwärmt auf dem Wasserbade auf 40 bis 50°. Aus der entstehenden klaren Lsg. fällt A. einen ziegelroten Nd., der mit verd. A. und schließlich mit möglichst k. W. gewaschen wird. Amorphes, nach dem Trocknen dunkelrotes Pulver, unl. in W., ll. in verd. NaOH und NH_3. WEINLAND u. SOMMER (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 52).

		Weinland u. Sommer.	
Na	4.66	3.92	4.01
As	15.17	15.59	15.29
Mo	19.44	19.54	19.62
S	38.86	38.66	38.65
H_2O	21.87	21.74	21.61
$NaAsS_3(MoS_3),6H_2O$	100.00	99.45	99.18

C. *Natriumsulfarsensulfoxymolybdate.* a) $Na_4As_2Mo_2O_8S_{10},15H_2O$. (*Natriumpyrosulfarsensulfoxymolybdat*). — Man kocht 2 Mol. Ammoniumsulfomolybdat mit 4 Mol. NaOH bis zur Entfernung des $(NH_4)_2S$ und trägt dann allmählich 1 Mol. As_2S_5 ein. Dieses löst sich beim Kochen, wobei

sich ein amorphes, gelbbraunes Pulver absetzt. Aus dem Filtrate scheidet sich nach dem Eindampfen zunächst Metasulfarsensulfoxymolybdat b) ab, dessen Mutterlauge beim Verdunsten an der Luft zu einem dichten Gemenge feiner gelber Nadeln erstarrt, die so oft umkristallisiert werden, bis sie sich klar in W. lösen. — Auch erhältlich, wie das analoge K-Salz. — Sll. in W.; in Aussehen und Verhalten vollständig dem K-Salz entsprechend. WEINLAND u. SOMMER (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 57).

		WEINLAND u. SOMMER.	
Na	8.58	8.89	
As	13.99	13.97	13.69
Mo	17.91	16.43	16.51
S	29.85	30.47	29.88
O	4.48	4.84 (Diff.)	
H_2O	25.19	25.40	24.84
$Na_4As_2Mo_2O_3S_{10},15H_2O$	100.00	100.00	

b) $NaAsS_3(MoO_2S),5H_2O$. (*Natriummetasulfarsensulfoxymolybdat*). — Wird dargestellt wie die analoge K-Verbindung. Frisch abgeschieden citronengelb, mehrfach umkristallisiert rotgelb. Mikroskopische Würfel; wl. in k. W., jedoch reichlicher als das K-Salz; ll. in h. W. mit gelber Farbe. Rkk. wie die des K-Salzes. WEINLAND u. SOMMER (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 62).

		WEINLAND u. SOMMER.
Na	5.18	5.58
As	16.89	17.45
Mo	21.62	21.33
S	28.83	27.06
O	7.21	7.67 (Diff.)
H_2O	20.27	20.91
$NaAsS_3(MoO_2S),5H_2O$	100.00	100.00

IX. Arsen, Molybdän und Baryum. A. *Baryumarsenosomolybdat.* $3BaO,2As_2O_3,8MoO_3,13H_2O$. — (Vgl. III, 2, 599.) — $BaCl_2$ erzeugt in einer Lsg. des, wie III, 2, 608 beschrieben, erhaltenen gummiartigen NH_4-Salzes einen weißen kristallinischen Nd.; beim Eindampfen des Filtrats scheiden sich blaßgrünliche Kristalle aus, die aus W. ohne Zers. umkristallisiert werden können. Kocht man das trockene Salz mit $AgNO_3$-Lsg., so entsteht eine gelbe, kristallinische Verb.; mit $TlNO_3$ bildet sich unter denselben Umständen ein blaßgelbes, kristallinisches Salz. GIBBS (*Am. Chem. J.* **7**, (1885) 313).

			GIBBS.
3BaO	459	20.48	20.28
$2As_2O_3$	396	17.67	17.31
$8MoO_3$	1152	51.41	51.74
$13H_2O$	234	10.44	10.03
$3BaO,2As_2O_3,8MoO_3,13H_2O$	2241	100.00	99.36

B. *Baryumarsenmolybdate.* a) $BaO,As_2O_5,6MoO_3,10H_2O$. — Aus der Säure 1 : 6 und $BaCO_3$. — Farblose, kleine Kristalle des rhombischen Systems. — Isomorph mit dem Sr- und Ca-Salz (III, 2, 623). Sie gleichen in Gestalt und Form dem regulären Rhombendodekaeder; die Kristallflächen sind meist krumm. SCHEIBE. — Schwer lösl. in W.; sd. W. zersetzt teilweise. PUFAHL.

b) $3BaO,As_2O_5,6MoO_3$. — Amorpher oder mikrokristallinischer, schwer lösl. Niederschlag. PUFAHL.

c) $3BaO,As_2O_5,18MoO_3$. — Bildet sehr kleine Kristalle, die durch W. Zers. erleiden. Es konnte von der Mutterlauge nicht genügend befreit werden. PUFAHL.

C. *Baryumsulfarsensulfomolybdat* (vgl. S. 612). $2BaS,As_2S_5,2MoS_3,14H_2O$. (*Baryumpyrosulfarsensulfomolybdat*). — Man gibt zu einer Lsg. von 2 Mol. Baryumsulfomolybdat in der Wärme 1 Mol. As_2S_5, filtriert und dampft ein. Die beim Erkalten entstehende dicke Gallerte wird auf —15° abgekühlt, wobei sie dünnflüssig wird und allmählich ein Gemisch feiner, roter Nadeln und eines amorphen, roten Pulvers ausscheidet. Behandelt

man dies Gemenge, getrocknet und fein zerrieben, mit Eiswasser, so bleibt eine große Menge des roten Pulvers zurück, doch läßt sich dasselbe selbst bei mehrfacher Wiederholung der Reinigung, wobei wieder Zers. eintritt, nicht völlig entfernen. — Feine rote Nadeln, nicht hygroskopisch, aber sll. in Wasser. Gleicht im Verhalten den analogen Alkalisalzen. WEINLAND u. SOMMER (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 50).

		WEINLAND u. SOMMER. Zweimal umkristallisiert.	
Ba	21.34	18.32	18.39
As	11.68	11.76	
Mo	14.95	14.73	
S	32.40	32.17	
H_2O	19.63	19.84	19.88
$2BaS,As_2S_5,2MoS_3,14H_2O$	100.00	96.82	

D. *Baryumsulfarsensulfoxymolybdat* (vgl. S. 612). $Ba_2As_2Mo_2O_3S_{10},12H_2O$. (*Baryumpyrosulfarsensulfoxymolybdat*). — 2 Mol. MoO_3 lösen sich in 2 Mol. $Ba(SH)_2$ unter Abscheidung von Baryummolybdat zu einer dunkelgelbroten Flüssigkeit. Die nach dem Konzentrieren ausfallenden noch unreinen, gelben Nadeln werden durch Lösen in k. W., wobei ein gelbes Pulver zurückbleibt, und mehrfaches Umkristallisieren gereinigt. — Gelbe in W. ll. Nadeln. WEINLAND u. SOMMER.

		WEINLAND u. SOMMER.
Ba	22.84	21.55
As	12.50	12.46
Mo	16.00	15.97
S	26.66	26.33
O	4.00	5.07 (Diff.)
H_2O	18.00	18.62
$Ba_2As_2S_7(Mo_2O_3S_3),12H_2O$	100.00	100.00

X. Strontiumarsenmolybdate. a) $SrO,As_2O_5,6MoO_3,10H_2O$. — Ist isomorph mit dem Ba- und Ca-Salz und verhält sich ganz wie diese. PUFAHL.

b) $3SrO,As_2O_5,6MoO_3$. — Wie das Ba-Salz. PUFAHL.

c) $3SrO,As_2O_5,18MoO_3,32H_2O$. — Kristallisiert aus einer Lsg. von $SrCO_3$ in berechneter Menge der Säure 1 : 18 über H_2SO_4. — Schwefelgelbe, durchsichtige, kurzsäulige oder dicktafelige Kristalle des triklinen Systems. Isomorph mit dem Ca-Salz. — a : b : c = 0.5837 : 1 : 1.074. — α = 95°46′18″; β = 96°3′56″; γ = 89°48′20″. — Beobachtete Formen: c{001}, b{010}, m{110}, μ{1$\bar{1}$0}, r{101}, ϱ{10$\bar{1}$}, q{011}, ξ{0$\bar{1}$1}. Dicktafelige Kristalle, c und m herrschen meist vor. (001) : (010) = *84°13′; (001) : (110) = *81°51′; (001) : (011) = *43°50′; (010) : (110) = *59°26′; (110) : (1$\bar{1}$0) = *60°31′; (001) : (101) = 56°47′; (001) : (1$\bar{1}$0) = 87°39′. SCHEIBE. — Beim Trennen von der Mutterlauge werden die Kristalle schnell rissig und grünlich trübe. Sll. in Wasser. PUFAHL.

		PUFAHL.
3SrO	8.34	8.22
As_2O_5	6.20	6.18
$18MoO_3$	69.91	69.49
$32H_2O$	15.54	15.57
$3SrO,As_2O_5,18MoO_3,32H_2O$	100.00	99.46

XI. Calciumarsenmolybdate. a) $CaO,As_2O_5,6MoO_3,10H_2O$. — Man löst die berechnete Menge $CaCO_3$ in einer Lsg. der Säure 1 : 6. — Farblose, glänzende, harte, ein bis drei mm große Kristalle des rhombischen Systems. — Isomorph mit dem Sr- und Ba-Salz. — a : b : c = 0.967 : 1 : 0.747. Beobachtete Formen: a{100}, b{010}, o{111}. Rhombendodekaedrischer Habitus. Gekrümmte Flächen. (116) : (1$\bar{1}$1) = *61°10′; (111) : (010) = 59°25′; (111) : ($\bar{1}$11) = *63°31′; (100) : (111) = 58°15′; Ebene der opt. Achsen b. SCHEIBE. — Ziemlich schwer lösl. in k. Wasser. PUFAHL.

b) $3CaO,As_2O_5,6MoO_3$. — Wie das Ba-Salz (III, 2, 622). PUFAHL.

c) $3CaO,As_2O_5,18MoO_3,32H_2O$. — Nach Bildung und Eigenschaften das vollkommene Analogon des isomorphen Sr-Salzes. — Gelbe, durchsichtige, bis 10 mm große Kristalle des triklinen Systems. a : b : c = 0.576 : 1 = 1.0764. — $\alpha = 95°12'40''$; $\beta = 96°7'48''$; $\gamma = 90°32'40''$. — Beobachtete Formen: c{001}, b{010}, m{110}, μ{1$\bar{1}$0}, r{101}, ϱ{10$\bar{1}$}, q{011}, ζ{01$\bar{1}$}; vorherrschend b, c und ϱ; r sehr selten. (001) : (010) *84°42'; (001) : (110) = *82°2'; (001) : (1$\bar{1}$0) = 87°15'; (001) : ($\bar{1}$01) = *66°39'; (001) : (101) = 57°0'; (010) : ($\bar{1}$01) *88°24'; (001) : (011) = 44°8'; (001) : (0$\bar{1}$1) = 49°47'; (010) : ($\bar{1}$10) = 59°16'. SCHEIBE. — Wird, wie das Sr-Salz, bei der Entfernung der Mutterlauge rissig. — Sll. in W.; die bei 18° gesättigte Lsg. besitzt D. 2.163. PUFAHL.

		PUFAHL.
3CaO	4.71	4.76
As_2O_5	6.45	6.41
$18MoO_3$	72.68	72.34
$32H_2O$	16.16	16.06
$3CaO,As_2O_5,18MoO_3,32H_2O$	100.00	99.57

XII. Arsen, Molybdän und Magnesium. A. *Magnesiumarsenmolybdate.* a) $MgO,As_2O_5,6MoO_3,13H_2O$. — Aus der entsprechenden Säure und $MgCO_3$. — Farblose, bis 10 mm lange und 5 mm dicke Kristalle des monoklinen Systems. Isomorph mit dem entsprechenden Zn-, Cd-, Mn-, Ca- und Ni-Salz. — a : b : c = 1.1286 : 1 : 1.0303. — $\beta = 120°16'$. Beobachtete Formen: a{100}, b{010}, c{001}, m{110}, n{210}, ω{$\bar{1}$11}, ϱ{$\bar{1}$01}. a, b, c und ϱ vorherrschend; kurzprismatisch. (100) : (001) = *89°44'; ($\bar{1}$00) : ($\bar{1}$01) = *64°40'; (110) : (010) = *45°44,; (001) : ($\bar{1}$01) = 55°36'. SCHEIBE. — Ziemlich luftbeständig. — Ll. in Wasser. PUFAHL.

b) $3MgO,As_2O_5,18MoO_3,36H_2O$. — Feine, leicht verwitternde Nadeln von triklinem Habitus. — Isomorph mit dem Cd- und Mn-Salz, die ebensoviel W. enthalten, und wahrscheinlich auch mit dem Zn-, Ni- und Ca-Salz. PUFAHL, SCHEIBE.

B. *Magnesiumsulfarsensulfoxymolybdat* (vgl. S. 612). $Mg_3As_2Mo_2O_3S_{10}$, $16H_2O$. (*Magnesiumpyrosulfarsensulfoxymolybdat*). — Darstellbar nach den beim Na-Salz angegebenen Methoden. — Feine, gelbe Nadeln, ll. in W., verhält sich wie die analogen Alkalisalze. WEINLAND u. SOMMER (*Z. anorg. Chem.* 15, (1897) 58).

		WEINLAND u. SOMMER.	
Mg	4.59	4.87	
As	14.34	13.39	13.62
Mo	18.36	18.06	17.71
S	30.59	30.09	29.98
O	4.59	5.89 (Diff.)	
H_2O	27.53	27.70	27.40
$Mg_3As_2S_7(Mo_2O_3S_3),16H_2O$	100.00	100.00	

Arsen und Vanadin.

Uebersicht: I. *Vanadin, Arsen und Sauerstoff.* A. Vanadylarsenat, S. 624.
B. Vanadiumarsenate. a) Allgemeines, S. 625. — b) Spezielles:
α) $8V_2O_5,5As_2O_5,27H_2O$ (?), S. 625. — β) $6V_2O_5,7As_2O_5,3H_2O$ (?), S. 626. — γ) V_2O_5, As_2O_5,xH_2O.
1. Darstellung, S. 626. — 2. Anhydrid, S. 626. — 3. Hydrate. α) Mit $2H_2O$, S. 626. — β) Mit $10H_2O$, S. 626. — 4. Konstitution, S. 627. — 5. Vanadiummetallarsenate, S. 627.
II. *Vanadin, Arsen und Stickstoff*, S. 628. — III. *Vanadin, Arsen und Kalium*, S. 620. — IV. *Vanadin, Arsen und Natrium*, S. 630. — V. *Vanadin, Arsen und Strontium*, S. 630. — VI. *Vanadin, Arsen und Calcium*, S. 631. — VII. *Vanadin, Arsen und Magnesium*, S. 631. — VIII. *Vanadin, Arsen und Wolfram*, S. 632.

I. Vanadin, Arsen und Sauerstoff. A. *Vanadylarsenat*, $V_2O_4,2As_2O_5$, [illegible]$_2$O. (*Arsensaures Vanadindioxyd*). — 1. Scheidet sich aus einer Lsg. von [illegible]adylhydroxyd $V_2O_2(OH)_4$ in überschüssig[illegible] [illegible]eim Verdampfen [illegible]tallinisch aus. BERZELIUS (*Pogg.* 22, (18[illegible] [illegible] [illegible]SCHMITZ-

DUMONT (*Ber.* **23**, (1890) 2600), SCHMITZ-DUMONT (*Inaug.-Diss., Berlin* 1891). — Eine mit Vanadylhydroxyd gesättigte Lsg. von As_2O_5 liefert beim Verdunsten außer Vanadylarsenat eine gummiartige, leicht in W. lösl. M., die ein minder saures Vanadylarsenat vorstellt. BERZELIUS. — 2. Durch Reduktion von Vanadiumarsenat in wss. Lsg. mit As_2O_3 bei Ggw. von Arsensäure: $V_2O_5,As_2O_5 + As_2O_3 + O = V_2O_4,2As_2O_5$. Fügt man zu der kochend heißen Lsg. von V_2O_5,As_2O_5 die berechnete Menge As_2O_3, so färbt sich die Flüssigkeit schwarzgrün infolge der B. einer Vanadinverb.; diese geht an der Luft durch Aufnahme von O in das Vanadylsalz über, wobei die Flüssigkeit blau wird. Beim Verdunsten dieser Lsg. erhält man das Salz amorph. Setzt man jedoch von Anfang an einen Ueberschuß an Arsensäure zu, so vollzieht sich die Oxydation an der Luft rascher und das Salz scheidet sich beim Verdunsten kristallinisch aus. SCHMITZ-DUMONT. — Himmelblaues Kristallpulver, BERZELIUS, SCHMITZ-DUMONT; schon bei schwacher Vergrößerung durchsichtige, flache, recktwinkelige Prismen. — Verliert sein W. erst bei der Schmelztemperatur des Na_2WO_4 und dann nicht ohne Zers.: es verflüchtigt sich As_2O_3 und der Rückstand färbt sich infolge der B. von Vanadiumarsenat rötlich (s. III, 2, 626). FRIEDHEIM u. SCHMITZ-DUMONT. — Löst sich langsam in sd. W., auch in arsensäurehaltigem; scheidet sich aus dieser Lsg. beim Erkalten nicht wieder aus, wird aber durch A. daraus gefällt. Ll. in HCl. BERZELIUS.

	SCHMITZ-DUMONT.		
	Nach 1). Lufttrocken.	Nach 2). Lufttrocken.	Nach 1) gef. Mol. Verh.
$2VO_2$	24.58	24 60	2
$2As_2O_5$	67.59	67.68	1.99
$3H_2O$	7.83	7.72	2.95
$V_2O_4,2As_2O_5,3H_2O$	100.00	100.00	

B. *Vanadiumarsenate.* a) *Allgemeines.* — BERZELIUS beobachtete zuerst eine Verb. des As_2O_5 mit V_2O_5, das „Vanadinarsenat"; FERNANDEZ Y CHÁVARRI stellte die ersten metallhaltigen Vanadinarsenate dar. Weitere Untersuchungen sind von GIBBS u. DITTE ausgeführt worden. Genauer wurde das Gebiet, wie das der analogen Phosphate, von FRIEDHEIM und seinen Schülern durchforscht. — *Literatur*, alphabetisch: BERZELIUS (*Pogg.* **22**, (1831) 31 u. 42); DITTE (*Compt. rend.* **102**, (1886) 757 u. 1019); FERNANDEZ Y CHÁVARRI, (*Ber.* **17**, (1884) 1632 und *Diss., Halle* 1886); FRIEDHEIM (*Ber.* **23**, (1890) 1530 u. 2600, *Z. anorg. Chem.* **2**, (1892) 319); GIBBS (*Am. Chem. J.* **7**, (1886) 218); SCHMITZ-DUMONT (*Diss., Berlin* 1891). — Da V_2O_5 starken SS. gegenüber sich wie eine Basis verhält, lassen sich die hierher gehörenden Verbb. (wie auch die entsprechenden des P_2O_5) am einfachsten als Arsenate ansehen, in denen das V_2O_5 und event. auch Metalle den positiven Bestandteil bilden, d. h. als Vanadiumarsenat bzw. Vanadiummetallarsenate. Die Auffassung des Vanadiumarsenats als komplexe Säure („Arsenvanadinsäure") und der metallhaltigen Verbb. als deren Salze findet in keiner Eigenschaft dieser Verbb. eine Stütze (vgl. die Arsenmolybdänsäuren III, 2, 600). FRIEDHEIM. — Es sind mit Sicherheit bekannt: ein „Vanadiumarsenat" vgl. unter b, γ) und drei Reihen von „Vanadiummetallarsenaten" mit wechselndem Gehalt von $As_2O_5 : V_2O_5$ (vgl. S. 627), während die Existenz der Verbb. b, α) und b, β) fraglich ist.

b) *Spezielles.* α) $8V_2O_5,5As_2O_5,27H_2O$? — Die durch Zusatz von HNO_3 zu einer h. Lsg. von Natriumarsenat und $Na_2O,2V_2O_5$ entstehende, tief orangerote Flüssigkeit hinterläßt beim Verdunsten auf dem Wasserbade eine ebensogefärbte, kristallinische M., bei deren Behandlung mit k. W. die Verb. in orangeroten Kristallen zurückbleibt. — Der Körper ist wenig lösl. in kaltem, leicht in h. W.; die Lsg. ist empfindlich gegen organische Substanz. GIBBS. — FRIEDHEIM und SCHMITZ-DUMONT konnten weder auf diese Weise, auch bei Anwendung der K-Salze, noch bei der Einw. von HNO_3 auf $NaVO_3$ und Na_3AsO_4 die Verb. erhalten; es blieben im ersteren Fall stets Gemenge mehrerer Körper zurück; nämlich hauptsächlich eine amorphe M., dann einige Flocken Vanadinsäure; zuweilen einzelne farblose Nadeln und V_2O_5,As_2O_5 (b, γ)); bei den K-Salzen entstand ein gelber, amorpher Nd.

β) $6V_2O_5,7As_2O_5,3H_2O$? Wurde von GIBBS bei der Oxydation der Rückstände der Darstellung der Vanadylvanadinarsenate (s. III, 2, 629) mit HNO_3 und $KMnO_4$ beobachtet. — FRIEDHEIM und SCHMITZ-DUMONT konnten dies nicht bestätigen.

γ) V_2O_5,As_2O_5,xH_2O (x = 0, 2 oder 10). — (Das einzige mit Sicherheit bekannte Vanadiumarsenat). — Die Verb. wurde von BERZELIUS zuerst nach 1) dargestellt und als $V_2O_5,3As_2O_5$ angesehen; FRIEDHEIM ermittelte ihre wahre Zus. und wies ihre Identität mit der von FERNANDEZ nach 2) erhaltenen „Arsenvanadinsäure" nach. — 1. *Darstellung*. — 1. Beim Behandeln von A) mit HNO_3. BERZELIUS, SCHMITZ-DUMONT. Eine Verb. anderer Zus., etwa $3V_2O_5,As_2O_5$, entsteht auf diese Weise nicht. FRIEDHEIM u. SCHMITZ-DUMONT. — 2. Aus H_3AsO_4 und V_2O_5. FERNANDEZ. Man trägt V_2O_5 in kleinen Mengen in eine kochendheiße, konz. Arsensäurelsg. (D. > 2) ein; nach längerem Kochen verdünnt man die rote Flüssigkeit, filtriert und läßt kristallisieren. War die H_3AsO_4 trioxydhaltig, so färbt sich die Lsg. grün. Die Kristalle befreit man durch Abwaschen mit absol. A. von der Mutterlauge. FERNANDEZ. In der Lsg. befinden sich As_2O_5 und V_2O_5 stets im Verhältnis von 1 : 1, wenn die Lsg. von H_3AsO_4 konzentriert ist; ist sie verdünnter, so löst sich weniger V_2O_5 und in wechselnder Menge, und erst mit der Zunahme der Konzentration beim Kochen wird das obige Verhältnis erreicht. Mehr V_2O_5 wird unter keinen Umständen gelöst. FRIEDHEIM u. SCHMITZ-DUMONT. — 3. Durch Erhitzen von Vanadinylarsenat auf etwa 500° (beginnende Rotglut), bis kein As_2O_3 mehr weggeht, $V_2O_4,2As_2O_5,3H_2O = V_2O_5,As_2O_5 + As_2O_3 + O_2 + 3H_2O$. FRIEDHEIM u. SCHMITZ-DUMONT. —

2. *Anhydrid*. V_2O_5,As_2O_5. — Schwefelgelbe Masse, welche durch Erhitzen von 3, β) auf 440° erhalten wird. FRIEDHEIM.

		SCHMITZ-DUMONT. Nach 3).
As_2O_5	55.77	55.88
V_2O_5	44.23	44.02
As_2O_5,V_2O_5	100.00	99.90

3. *Hydrate*. α) $V_2O_5,As_2O_5,2H_2O$. — Gelbe, glänzende Blättchen, welche durch Kristallisation von 3, β) aus konz. HNO_3 erhalten werden. Gefunden 7.86 % H_2O; ber. 8.03 % H_2O. FRIEDHEIM.

β) $V_2O_5,As_2O_5,10H_2O$. — Kristallisiert aus der wss. Lsg. des Vanadiumarsenats. — Gelbe, wachsartig glänzende, tafelförmige Kristalle des quadratischen Systems. Es wurden beobachtet: {111}, {100}, {010}. Die Kristalle sind mit den Flächen {100} aufeinandergewachsen. BÄRWALD. — Verliert an der Luft und in Gefäßen erst schnell, dann langsam Kristallwasser, und zwar an der Luft in 14 Tagen etwa 1/3 seines Gehaltes. Ueber wasserentziehenden Körpern gehen schließlich 9 bis 9 1/2 Mol. W. weg; bei 100° verlassen 9 Mol. das Salz, worauf bei steigender Temp. der Rest allmählich weggeht, aber erst bei 440° (im Bad von siedendem Schwefel) vollständig. SCHMITZ-DUMONT. Die hierbei von FERNANDEZ beobachtete Zers. findet nach FRIEDHEIM und SCHMITZ-DUMONT bei dieser Temp. noch nicht statt. — Wird bei vorsichtigem Erwärmen ziegelrot, nimmt aber beim Erkalten wieder die gelbe Farbe an. — Schmilzt bei beginnender Rotglut unter Verflüchtigung von As_2O_3 zu einem dunkelgrünen, in W. lösl. Glase, das nicht näher untersucht wurde. SCHMITZ-DUMONT. — Löst sich in W. und zwar desto langsamer, je mehr Kristallwasser es verloren hat; die Lsg. reagiert sauer; sie nimmt beim Erwärmen eine dunklere Farbe an. Aus konz. Lsgg. scheidet sich bei starker Erwärmung Vanadinsäure ab, welche Zers. durch Eindampfen teilweise, durch Zusatz von HNO_3 vollkommen rückgängig gemacht wird; bei Ggw. von H_3AsO_4 findet keine Spaltung statt. — Unl. in A., doch fällt dieser die Verb. selbst aus der konz. wss. Lsg. nicht aus. — Mehrere Alkaloide erzeugen schleimige, grün- bis braungelbe Ndd. (Brucin, Chinin, Strychnin, Nikotin). FRIEDHEIM u. SCHMITZ-DUMONT. — H_2S fällt das As aus der chlorwasserstoffsauren Lsg. und reduziert das V_2O_5 zu V_2O_4. FERNANDEZ.

4. *Konstitution.* — Es ist 2) $O=As\left\langle\begin{matrix}O-V_2\\O\end{matrix}\right.$ 3, α) $O=As\left\langle\begin{matrix}O-VO_2\\OH\\OH\end{matrix}\right.$

3, β) $O=As\left\langle\begin{matrix}O-VO_2\\OH\\OH\end{matrix}\right.$, $4H_2O$. — FRIEDHEIM u. SCHMITZ-DUMONT.

5. *Vanadiummetallarsenate.* α) $R_2O : V_2O_5 : As_2O_5 : H_2O = 1:1:1:1$. (*Monovanadiummetallarsenate*). — *Konstitution:* $O=As\left\langle\begin{matrix}O-VO_2\\OH\\OR\end{matrix}\right.$. — *Bildung:* 1. Bei der Zers. der wss. Lsgg. der Salze der γ) Reihe; so wurde das Zn-, Cu- und Co-Salz erhalten. — 2. Aus Vanadiumarsenat und der berechneten Menge einer Base. — 3. Aus den Verbb. der γ) Reihe und Metavanadat. — 4. Aus H_3AsO_4 und Metavanadat. — Nach 2) 3) und 4) wurde das Mg-Salz dargestellt. FRIEDHEIM u. SCHMITZ-DUMONT. — *Eigenschaften:* Feine, mehr oder weniger seidenartig glänzende Nadeln, die sich beim Trocknen zu blätterigen Massen verfilzen. — Die Salze werden durch Erhitzen bis zur Rotglut zersetzt; es verflüchtigen sich As_2O_3 und O. Eine nur auf 150° erhitzte Probe des Co- und Mg-Salzes löste sich in W. auch bei längerer Behandlung nur teilweise, und aus der Lsg. konnte das ursprüngliche Salz nicht wieder gewonnen werden. Doch bemerkt man auch beim Erhitzen auf 350° selbst u. Mk. keine Veränderung an den Kristallen. — Aus den Lsgg. der Salze scheiden sich beim Erwärmen sowie auf Zusatz auch geringer Mengen von Alkalien gelbe, schmierige Massen ab. FRIEDHEIM u. SCHMITZ-DUMONT.

β) $R_2O : 2V_2O_5 : As_2O_5 = 1:2:1$. (*Divanadiummetallarsenate*). — *Konstitution:* $O=As\left\langle\begin{matrix}O-VO_2\\O-VO_2\\OR\end{matrix}\right.$. — Das K- u. NH_4-Salz ist bekannt. — *Bildung:* 1. Aus den durch Sättigen von Lsgg. der Ammoniumarsenate mit V_2O_5 erhaltenen roten Lsgg. scheidet sich beim Verdampfen zuerst $2(NH_4)_2O, 5V_2O_5, 12H_2O$, dann NH_4VO_3 und endlich neben schmierigen, aus V_2O_5 und sauren Ammoniumvanadaten bestehenden Massen das Salz in geringer Menge aus. FRIEDHEIM. — Im Widerspruch hiermit will DITTE auf diese Weise ein in citronengelben, durchscheinenden Plättchen kristallisierendes Salz $5(NH_4)_2O, 4As_2O_5, 2V_2O_5, 18H_2O$ erhalten haben. FRIEDHEIM u. SCHMITZ-DUMONT konnten dasselbe auch durch mannigfache Abänderung der Versuche nicht darstellen, so z. B. durch Einw. von 2 Mol. V_2O_5 auf 10 Mol. $(NH_4)H_2AsO_4$ oder durch Zusammenbringen von 4 Mol. NH_4VO_3, 6 Mol. $(NH_4)H_2AsO_4$ und 2 Mol. H_3AsO_4. In beiden Fällen bildet sich vorwiegend Divanadinammoniumarsenat. Das Salz von DITTE kann ein Gemenge des letzteren mit $(NH_4)H_2AsO_4$ oder ein Doppelsalz von $(NH_4)_2O, 2V_2O_5$, mit $(NH_4)H_2AsO_4$ sein. FRIEDHEIM. Auch aus Na- und K-Arsenat und V_2O_5 bildet sich nicht das DITTE'sche Salz, sondern beim Na z. B. scheidet sich $4Na_2O, 7V_2O_5, 35H_2O$ aus, und der Rückstand besteht hauptsächlich aus H_3AsO_4. FRIEDHEIM u. SCHMITZ-DUMONT. — 2. Man bringt H_3AsO_4, V_2O_5 und NH_4VO_3 zusammen, die H_3AsO_4 in geringem Ueberschuß: $As_2O_5 + V_2O_5 + 2NH_4VO_3 = 2NH_4(VO_2)_2AsO_4$. Die B. des Salzes erfordert mehrere Wochen. — 3. Man fügt zu Vanadiumarsenat die berechnete Menge Ammoniummetavanadat: $2NH_4VO_3 + 2H_2(VO_2)AsO_4 = 2NH_4(VO_2)_2AsO_4 + 2H_2O$. Auch das K-Salz bildet sich nach dieser Rk. — 4. Aus der NH_4-Verb. der γ) Reihe bei der Zers. ihrer wss. Lösung. — 5. Bei dem Versuch, das K-Salz der γ) Reihe aus KVO_3 und H_3AsO_4 darzustellen. — *Eigenschaften:* Mikroskopische, sternförmig verwachsene Nadeln. Ockergelb bis rötlichgelb. — Verlieren leicht ihr Kristallwasser, das NH_4-Salz an trockener Luft, das K-Salz bei 100°. — Schwer lösl. in k. W., weniger schwer in h., aber nicht

ohne Abscheidung von Vanadinpentoxydhydrat. FRIEDHEIM u. SCHMITZ-DUMONT.

γ) $R_2O : V_2O_5 : As_2O_5 = 2 : 2 : 3$. — (Wahrscheinlich Verbb. von 2 Mol. des Vanadiumarsenats mit 2 Mol. sekundären Arsenats, nach: $2R_2O,3As_2O_5$, $2V_2O_5 + H_2O = 2(V_2O_5,As_2O_5) + 2R_2HAsO_4$.) — Das NH_4-Salz und die Salze einiger zweiwertiger Metalle sind bekannt. — *Bildung*: 1. Die Salze scheiden sich aus einer Lsg. des betreffenden Karbonates in einer solchen von V_2O_5,As_2O_5 und H_3AsO_4 aus; sind sämtliche Körper in berechneter Menge vorhanden, so findet fast stets eine Zers. statt, und zwar bilden sich dann vorwiegend die Verbb. der *α*) Reihe. Ist dagegen Vanadiumarsenat im Ueberschuß vorhanden, so findet diese Spaltung nicht statt. FERNANDEZ stellte diese Verbb. zuerst auf diesem Wege dar und zwar aus berechneten Mengen obiger Körper; da er aber aufbewahrtes Vanadiumarsenat, also ein wasserärmeres Präparat benutzte, hatte er unbewußt einen Ueberschuß davon angewendet. So wurde das Mg-, Ca-, Sr-, Zn-, Mn-, Co- und Ni-Salz erhalten. FERNANDEZ, FRIEDHEIM. — 2. Bei der Einw. von H_3AsO_4 auf ein Metavanadat, z. B. bei Mg: $Mg(VO_3)_2 + 3H_3AsO_4 = 2H_2(VO_2)AsO_4 + MgHAsO_4 + 2H_2O$. Von der H_3AsO_4 fügt man zweckmäßig einen Ueberschuß hinzu. So wurde das Mg- und NH_4-Salz in schönen Kristallen gewonnen. Beim K bildete sich stets die Verb. der *β*) Reihe. — Durch Umsetzung des Mg-Salzes mit $BaCl_2$ oder $AgNO_3$ lassen sich nicht die betreffenden Salze erhalten; es bilden sich vorwiegend saure Vanadate. FRIEDHEIM u. SCHMITZ-DUMONT. — *Eigenschaften*: Meist rot gefärbte Kristalle. — Die Verbb. werden durch Umkristallisation aus W. meistens zersetzt; es bilden sich hierbei vorwiegend Salze der *α*) Reihe, beim NH_4 das der *β*) Reihe. Sie können aber bei Ggw. von V_2O_5,As_2O_5 aus W. unverändert umkristallisiert werden. FRIEDHEIM.

Den Purpureoverbb. der Phosphorsäure $7R_2O,P_2O_5,12V_2O_5,nH_2O$ (vgl. d. Bd. S. 125) entsprechende As-Verbindungen sind bis jetzt nicht beobachtet worden. FRIEDHEIM.

	Ber. von FERNANDEZ.	FERNANDEZ. Nach 2).	SCHMITZ-DUMONT. Nach 2).
As_2O_5	38.81	38.59	
V_2O_5	30.81	31.35	
$10H_2O$	30.37	30.61	30.37
$As_2O_5,V_2O_5,10H_2O$	99.99	100.55	

Vanadiumnarsenat nach 1) dargestellt, mit wechselndem Wassergehalt:

	SCHMITZ-DUMONT.		
	I.	II.	III.
As_2O_5	42.68	50.27	49.98
V_2O_5	35.33	39.86	39.57
worin $As_2O_5 : V_2O_5$ sich verhält wie	1.03 : 1	1 : 1	1 : 1

DITTE fand in dem nach 2) dargestellten Vanadiumarsenat einmal acht und ein anderes Mal sechs Mol. W.; da aber nach FRIEDHEIM u. SCHMITZ-DUMONT auch ein bei Winterkälte kristallisiertes Salz nur 4 Mol. enthält, so ist der von DITTE angegebene Wassergehalt wohl der unvollkommenen Trockenheit der analysierten Proben zuzuschreiben.

II. Arsen, Vanadin und Stickstoff. A. *Ammoniumvanadiumarsenate.* a) $(NH_4)_2O,2V_2O_5,As_2O_5,5H_2O$. (*Ammoniumdivanadiumarsenat*). — *Bildung und Konstitution* vgl. S. 627. — *Darstellung*. — Man löst Ammoniumvanadat bei 50° in einer genügenden Menge W., setzt allmählich die berechnete Menge Vanadiumarsenat in mäßig konz. Lsg. hinzu und außerdem noch etwas Arsensäure oder Monoammoniumarsenat, im Laufe einiger Wochen scheidet sich das Salz aus. SCHMITZ-DUMONT. — *Eigenschaften*. — Sehr kleine, rötlichgelbe Nadeln. — Färbt sich in der Luft an der Oberfläche infolge einer Reduktion des V_2O_5 grün. — Verliert über $CaCl_2$ und an trockener Luft allmählich alle 5 Mol. Wasser. — Schwerlöslich in k. W., etwas leichter in h., aber nicht ohne Abscheidung von Vanadinpentoxydhydrat. FRIEDHEIM u. SCHMITZ-DUMONT.

		SCHMITZ-DUMONT. Mit Alkohol und Aether von der Mutterlauge gereinigte, im Luftstrom von Aether befreite Substanz.
$(NH_4)_2O$	7.06	7.00
$2V_2O_5$	49.49	49.60
As_2O_5	31.22	30.94
$5H_2O$	12.23	12.46 (Diff.)
$(NH_4)_2O,2V_2O_5,As_2O_5,5H_2O$	100.00	100.00

Das Salz nach 1) der Bildungsweisen (III, 2, 627) durch Einw. von 2 Mol. V_2O_5 auf 10 Mol. $(NH_4)H_2AsO_4$ dargestellt, mit wechselndem Wassergehalt.

SCHMITZ-DUMONT.

	I.	II. Mit Zusatz von Triammoniumarsenat.	III. Mit Zusatz von Vanadinpentoxyd.
$(NH_4)_2O$	7.46	6.17	7.73
V_2O_5	51.99	41.49	52.01
As_2O_5	24.24	26.05	32.84
worin sich $(NH_4)_2O : V_2O_5 : As_2O_5$ verhält wie	1 : 2 : 0.7	1.05 : 2.01 : 1	1 : 2 : 1

b) $2(NH_4)_2O,2V_2O_5,3As_2O_5,4H_2O$. (*Ammoniumarsenat-Vanadiumarsenat*). *Bildung.* — Fügt man zu einer gesättigten Lsg. von NH_4VO_3 bei 50° allmählich die berechnete Menge H_3AsO_4, so erhält man eine dunkelbraunrote Flüssigkeit, aus der sich bald eine kleine Menge eines mikrokristallinischen, ziegelroten Pulvers ausscheidet. Dieses besteht aus quadratischen gelben Kriställchen, die nicht genauer untersucht sind, und aus einzelnen Nadeln des Salzes a). Nach weiterer Einengung setzt sich das Doppelsalz als roter, kristallinischer Ueberzug an die Wandungen des Gefäßes, aber immer noch mit wenig a) vermischt. Die abgegossene, sirupdicke Mutterlauge erstarrt endlich zu einer ausschließlich aus dem Doppelsalz bestehenden, gleichartigen Masse. Fügt man zur Lsg. eine kleine Menge V_2O_5,As_2O_5 (etwa 2% der angewandten Mengen H_3AsO_4 und NH_4VO_3), so enthält die erste Ausscheidung wiederum alle drei Arten von Kristallen, die späteren aber bestehen nur aus der NH_3-Verbindung. — Rotes, kristallinisches Pulver; u. Mk. kugelförmig verwachsene, flache Prismen. — Verwandelt sich unter W., besonders im Sonnenlicht in a) unter gleichzeitiger Entfärbung der Flüssigkeit: $2(NH_4)_2O,2V_2O_5,3As_2O_5 + 5H_2O = (NH_4)_2O,2V_2O_5,As_2O_5 + 2(NH_4)H_2AsO_4 + 2H_3AsO_4$. — Zerfällt beim Umkristallisieren. FRIEDHEIM u. SCHMITZ-DUMONT.

		SCHMITZ-DUMONT. Lufttrocken.
$2(NH_4)_2O$	8.45	8.51
$2V_2O_5$	29.64	29.56
$3As_2O_5$	56.06	56.09
$4H_2O$	5.85	5.91 (Diff.)
$2(NH_4)_2O,2V_2O_5,3As_2O_5,4H_2O$	100.00	100.07

FRIEDHEIM und SCHMITZ-DUMONT schreiben dem Salz nur 4 Mol. W. zu; während eine Verb. von der auf S. 628 angegebenen Konstitution mindestens 5 Mol. W. enthalten muß. Die Analysenergebnisse führen allerdings zu einem Salz mit 4 Mol. Wasser. Bei 5 Mol. W. würde es erfordern $8.34(NH_4)_2O$; $55.25As_2O_5$; $29.20V_2O_5$; $7.21H_2O$. WEINLAND.

B. *Ammoniumvanadylvanadinarsenate.* a) $5(NH_4)_2O,12VO_2,6V_2O_5,12As_2O_5,7H_2O$. — Fügt man zu einer Lsg. von NH_4VO_3 und überschüssigem Ammoniumarsenat eine solche von V_2O_4 in HCl, so fällt ein dunkelblauer Nd. aus, der leicht in HCl löslich ist; bei Ggw. einer genügenden Menge HCl erhält man deshalb keinen Nd., aber aus einer solchen Lsg. scheidet sich das Salz nach einiger Zeit in dunkelgrünen bis schwarzen Kristallen ab. — Unl. in Salzlsgg., wl. in k. W. mit grüngelber Farbe. — $AgNO_3$ gibt einen roten Nd., $HgNO_3$ einen gelben Nd., welcher kristallinisch wird. $BaCl_2$ und $CuSO_4$ fällen nicht. — Gibt mit h. W. die Verb. b). GIBBS (*Am. Chem. J.* 7, (1885) 226). Vgl. auch den Nachtrag.

			Gibbs.
$5(NH_4)_2O$	260	4.96	5.27
$12VO_2$	1000	19.08	18.91
$6V_2O_5$	1096	20.91	20.65
$12As_2O_5$	2760	52.65	52.68—52.87
$7H_2O$	126	2.40	
$5(NH_4)_2O,12VO_2,6V_2O_5,12As_2O_5,7H_2O$	5242	100.00	

b) $4(NH_4)_2O,9VO_2,8V_2O_5,9As_2O_5,11H_2O$. — Das Salz a) nimmt beim Uebergießen mit h. W. sogleich eine grüne Farbe an und löst sich dann zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten das Salz b) ausscheidet. Die Mutterlauge enthält viel V_2O_5. — Matt olivengrüne Kristalle, die aus W. umkristallisiert werden können. Gibbs.

			Gibbs.
$4(NH_4)_2O$	208	4.44	4.12
$9VO_2$	750	16.00	15.82
$8V_2O_5$	1461	31.17	31.17
$9As_2O_5$	2070	44.17	44.61
$11H_2O$	198	4.22	
$4(NH_4)_2O,9VO_2,8V_2O_5,9As_2O_5,11H_2O$	4687	100.00	

III. Kaliumdivanadiumarsenat. $K_2O,2V_2O_5,As_2O_5,5H_2O$. (Vgl. III, 2, 627.) *Bildung.* — 1. Fügt man H_3AsO_4 zu einer Lsg. von KVO_3 in der für das Salz $2K_2O,2V_2O_5,3As_2O_5$ (vgl. III, 2, 628) berechneten Menge, so scheidet sich ein gelber, amorpher Nd. aus, der bei längerem Aufenthalt in der Mutterlauge kristallinisch wird und dann das Kaliumdivanadiumarsenat vorstellt; die anfangs gelbe Flüssigkeit wird dabei farblos. Analysen des zuerst ausfallenden amorphen Körpers ergaben eine der Formel $2K_2O,5V_2O_5,3As_2O_5,17.5H_2O$ entsprechende Zus.; doch ist die Einheitlichkeit des Körpers fraglich. — 2. Kristallisiert aus einer Lsg. berechneter Mengen V_2O_5,As_2O_5 und KVO_3; es ist zweckmäßig, etwas mehr als die berechnete Menge V_2O_5,As_2O_5 anzuwenden oder auch H_3AsO_4 zuzusetzen. — *Eigenschaften.* — Blaßgelbes, kristallinisches Pulver, u. Mk. feine Nädelchen. — Verliert bei 100° alle 5 Mol. W., die letzten Mengen allerdings sehr langsam; bei einem Versuch wurde Gewichtskonstanz erst nach 80 Stunden erreicht. — Wenig lösl. in k. W.; bei der Behandlung mit h. W. findet teilweise Zers. statt. Friedheim u. Schmitz-Dumont.

		Schmitz-Dumont. Nach 1)	Nach 2)
K_2O	12.07	12.01	12.12
$2V_2O_5$	46.84	46.73	46.78
As_2O_5	29.53	29.57	29.49
$5H_2O$	11.56	11.61	11.52
$K_2O,2V_2O_5,As_2O_5,5H_2O$	100.00	99.92	99.91

IV. Arsen, Vanadin und Natrium. — A. *Natriumvanadiumarsenat?* — Beim Zusammenbringen wss. Lsgg. von $NaVO_3$ und H_3AsO_4 behufs Darstellung des Salzes der γ-Reihe (s. III, 2, 628) scheidet sich wie beim K (s. oben) ein gelber, amorpher Nd. aus, der nicht näher untersucht worden ist. Schmitz-Dumont.

B. *Natriumvanadylsulfarsenat?* — Eine Lsg. von Vanadylsulfat, $V_2O_2(SO_4)_2$, wird durch Na_3AsS_4 nicht gefällt, aber die blaue Flüssigkeit wird farblos. Berzelius.

V. Strontiumvanadiumarsenat. $2SrO, 2V_2O_5, 3As_2O_5, 21H_2O$. — (Vgl. III, 2, 628.) — Man löst die Hälfte der berechneten Menge $SrCO_3$ in einer Lsg. von V_2O_5,As_2O_5 und H_3AsO_4, und engt bis zur Sirupdicke ein, worauf zuerst das Salz und dann unverändertes V_2O_5,As_2O_5 auskristallisieren. Mehr $SrCO_3$ löst sich nur sehr langsam und aus der Lsg. scheiden sich nachher gelbe, amorphe Körper aus, die 10.33 bis 11.07% SrO, 48.89 bis 48.94% V_2O_5 und 20.21 bis 20.28% As_2O_5 enthalten, welche Werte aber nicht zu einer einfachen Formel führen. — Orangerote Prismen. — Verwittert langsam an der Luft. — Ll. in W. und daraus bei Ggw. von V_2O_5,As_2O_5 unverändert umkristallisierbar. Friedheim u. Schmitz-Dumont.

		Schmitz-Dumont.
2SrO	12.62	12.77
$2V_2O_5$	22.25	22.30
$3As_2O_5$	42.08	42.60
$21H_2O$	23.05	22.33
$2SrO,2V_2O_5,3As_2O_5,21H_2O$	100.00	100.00

VI. Calciumvanadiumarsenat. $2CaO,2V_2O_5,3As_2O_5,21H_2O$. — 1. Wie das Sr-Salz. Der beim Lösen der berechneten Menge $CaCO_3$ sich ausscheidende gelbe, amorphe Körper enthält As_2O_5, V_2O_5 und CaO im Verhältnis von 2:7:4. — 2. Aus einer konz., bei 50° mit V_2O_5 gesättigten Lsg. von $Ca(H_2AsO_4)_2$ scheiden sich im Laufe einiger Wochen mit V_2O_5 vermengte Nadeln aus, die wahrscheinlich das Ca-Salz der β)-Reihe vorstellen; diese Nadeln lösen sich in einer verdünnten Arsensäurelsg. zu einer roten Flüssigkeit, aus der nach dem Einengen bis zur Sirupdicke das Calciumarsenat-Vanadiumarsenat körnig auskristallisiert. — Tafelartige Kristallaggregate von orangeroter Farbe; läßt man einen Tropfen der konz. Lsg. u. Mk. kristallisieren, so beobachtet man flache, strahlenförmig angeordnete Prismen. — Verwittert schnell an der Luft. — Besitzt bei 110° getrocknet noch 2.5 Mol. Kristallwasser. Friedheim u. Schmitz-Dumont.

		Schmitz-Dumont. Nach 1), zwischen Filtrierpapier getrocknet.
2CaO	7.25	7.34
$2V_2O_5$	23.61	23.91
$3As_2O_5$	44.67	44.71
$21H_2O$	24.47	24.68
$2CaO,2V_2O_5,3As_2O_5,21H_2O$	100.00	100.64

Ob das Salz 20 oder 21 Mol. W. enthält, ist aus der Analyse kaum zu entscheiden; wegen der leichten Verwitterung ist der letztere Wert der wahrscheinlichere. Schmitz-Dumont.

Das Salz nach 2) dargestellt enthält

		Schmitz-Dumont. I.	II.
Prozente	CaO	8.07	7.82
„	V_2O_5	22.45	23.23
„	As_2O_5	49.62	49.24

Es verhält sich $CaO : V_2O_5 : As_2O_5$
in I wie 2.3 : 2 : 3.4
in II „ 2.2 : 2 : 3.3

Es ist also mit Calciumarsenat verunreinigt.

VII. Magnesiumvanadiumarsenate. a) $MgO,V_2O_5,As_2O_5,10H_2O$. (Vgl. III, 2, 627). — *Bildung.* — 1. Die beim Verdampfen einer Lsg. von $MgCO_3$ in V_2O_5,As_2O_5 zurückbleibende rote, amorphe M. geht unter W. allmählich in hellgelbe Kriställchen, das Magnesiumvanadiumarsenat über. — 2. Aus einer Lsg. berechneter Mengen $Mg(VO_3)_2$ und der Verb. b) scheidet sich zuerst ein amorpher, gelber Körper aus, dann das Magnesiumvanadiumarsenat, noch etwas verunreinigt mit der amorphen Substanz, und schließlich das Salz b). Eine Analyse des gelben, amorphen Körpers ergab: 19.35% As_2O_5, 44.19% V_2O_5, 4.79% MgO, wonach $As_2O_5 : V_2O_5 : MgO = 1 : 2.88 : 1.42$ sich verhält. — 3. Man fügt zu einer Lsg. von $Mg(VO_3)_2$ eine kleine Menge V_2O_5,As_2O_5 und dann die berechnete Menge H_3AsO_4 und läßt über H_2SO_4 verdunsten. — *Eigenschaften.* Sehr kleine, hellgelbe Nadeln. Das Verhalten beim Erhitzen s. III, 2, 627. — Ziemlich ll. im W.; die Lsg. zersetzt sich im Sonnenlicht unter Abscheidung eines gelben, amorphen Körpers, dessen Zus. der unter 2) beobachteten gelben Substanz nahe kommt: $As_2O_5 : V_2O_5 : MgO = 1 : 2.84 : 1.49$. Friedheim u. Schmitz-Dumont.

		Schmitz-Dumont.	Nach 3).
MgO	6.33	6.23	6.21
V_2O_5	28.84	28.86	28.81
As_2O_5	36.37	36.05	36.48
$10H_2O$	28.46		28.50
$MgO,V_2O_5,As_2O_5,10H_2O$	100.00		100.00

b) $2MgO,2V_2O_5,3As_2O_5,23H_2O$. (Vgl. III, 2, 628.) — Wurde von FERNANDEZ zuerst nach 1) der Bildungsweisen III, 2, 628 dargestellt. — Man fügt zu einer konz. Lsg. von $Mg(VO_3)_2$ etwas mehr als die berechnete Menge H_3AsO_4 in 10%iger Lsg. und überläßt der Kristallisation. FRIEDHEIM u. SCHMITZ-DUMONT. — Rote Kristalle des monoklinen Systems. — Kombinationen von {100}, {010}, {001}, {110}. Die Flächen sehen infolge von Wachstumserscheinungen wie korrodiert aus. FERNANDEZ. Bei dem wie oben angegeben dargestellten ist dies nur sehr wenig der Fall. FRIEDHEIM. — Verwittert nicht an der Luft. — Lösl. in W.; beim Verdampfen der Lsg. tritt Zers. ein, es bildet sich das Salz a). — Kann bei Ggw. von V_2O_5,As_2O_5 unverändert umkristallisiert werden. FRIEDHEIM.

		FERNANDEZ.	SCHMITZ-DUMONT.
2MgO	5.16	5.16	5.20
$2V_2O_5$	23.57	23.25	23.45
$3As_2O_5$	44.54	44.73	44.66
$23H_2O$	26.73	26.85	
$2MgO,2V_2O_5,3As_2O_5,23H_2O$	100.00	99.99	

VIII. Arsen, Vanadin und sechswertiges Wolfram. *Uebersicht:* Die hier aufzuführenden, noch durchaus unerforschten Produkte weisen die folgenden Molekularverhältnisse auf:

	$(NH_4)_2O$	V_2O_3	P_2O_5	V_2O_5	As_2O_3	As_2O_5	WO_3	H_2O
A. =	16	15			5		26	101
B. =	17	14.5				2	29	98
C. =	18			13	2		39	88
D. =	17	4		7		2	32	73
E. =	88	69	12			2	148	484
F. =	82		12	52		3	201	567
G. =	99	6	12	66		2	191	522

A. *Ammoniumvanadiarsenosowolframat.* $16(NH_4)_2O,15V_2O_3,5As_2O_3,26WO_3,101H_2O$. — Man kocht 1 g As_2O_3, 1 g V_2O_3, 12 g Ammoniumwolframat und 50 ccm NH_3 mit 700 ccm W. fünf Stunden lang, filtriert, dampft auf das halbe Volumen ein und läßt kristallisieren. — Schwarze Oktaeder, wl. in k., ll. in h. W. — Verd. HNO_3 verändert die Farbe der Lsg., konz. HCl fällt gelb, konz. HNO_3 gibt einen gelben Nd., der sich nicht beim Kochen, wohl aber bei Zugabe von W. löst. $AgNO_3$ gibt einen grünlich-schwarzen Nd., ll. bei Zusatz von etwas HNO_3; $BaCl_2$ fällt grau, die Fällung ist unl. beim Kochen, ll. in verd. HNO_3. ROGERS (*J. Am. Chem. Soc.* 25 (1903) 308).

		ROGERS. Mittel.
$(NH_4)_2O$	6.96	7.02
V_2O_3	18.83	18.97
As_2O_3	8.28	8.26
WO_3	50.70	50.66
H_2O	15.23	15.21
$16(NH_4)_2O,15V_2O_3,5As_2O_3,26WO_3,101H_2O$	100.00	100.12

Addiert man nach FRIEDHEIM's Vorgang die Basen $(NH_4)_2O + V_2O_3$ einerseits, die Säuren $As_2O_3 + WO_3$ andererseits, so findet man das Verhältnis Basis : Säure = 31 : 31 = 1 : 1. Ephr.

B. *Ammoniumvanadiarsenwolframat.* $17(NH_4)_2O,14.5V_2O_3,2As_2O_5,29WO_3,98H_2O$. — Man kocht 1 g Ammoniumarsenat, 15 g Ammoniumwolframat, 1 g V_2O_3, 25 ccm NH_3 und 700 ccm W. fünf Stunden lang, filtriert und dampft die Lsg. auf die Hälfte ein. Die an einem kühlen Ort ausfallenden Kristalle sind meist mit etwas NH_4Cl bedeckt, das durch Waschen mit W. entfernt werden kann. — Schwarze Oktaeder, wl. in k. W., unl. in organischen Lösungsmitteln. — Verd. HNO_3 verändert die Farbe von schwarz in rot, ebenso verd. HCl beim Kochen. Konz. HNO_3 gibt einen
gelben Nd., der sich in W. löst. Konz. HC[illegible] ...falls eine gelbe
Fällung. — $HgNO_3$ gibt einen weißen Nd., u[illegible] ... in HNO_3.
...NO_3 fällt dunkelgrün. ROGERS (*J. Am.* [illegible]

		Rogers. Mittel.
$(NH_4)_2O$	7.34	7.27
V_2O_3	18.06	18.18
As_2O_5	3.82	3.74
WO_3	56.12	56.07
H_2O	14.66	14.41
$17(NH_4)_2O,14.5V_2O_3,2As_2O_5,29WO_3,98H_2O$	100.00	99.67

Addiert man nach dem Vorgange Friedheim's die Basen $(NH_4)_2O$ und V_2O_3 einerseits, die Säuren As_2O_5 und WO_3 andererseits, so findet man das Verhältnis Basis: Säure = 31.5 : 31 d. h. = 1 : 1. Ephr.

C. *Ammoniumvanadinarsenwolframat.* $18(NH_4)_2O,13V_2O_5,2As_2O_5,39WO_3,88H_2O$. — Eine Mischung von 700 ccm W. mit 15 ccm NH_3, 1 g Ammoniumarsenat, 15 g Ammoniumwolframat und 1 g NH_4VO_3 wird fünf Stunden lang gekocht. Sie ist anfangs farblos, wird dann gelb, später rot. Schließlich wird sie filtriert, eingedampft und zur Kristallisation gestellt. — Kleine Oktaeder, lösl. in W., unl. in organischen Lösungsmitteln. Wird von verd. HCl oder HNO_3 nicht zersetzt, entwickelt beim Kochen mit konz. HCl Chlor und gibt einen gelben Nd., der sich bei weiterem Kochen auflöst, aber beim Erkalten oder Verdünnen mit W. wieder erscheint. $HgNO_3$ gibt einen gelben Nd., unl. beim Kochen, lösl. in HNO_3. $AgNO_3$ gibt einen roten Nd., lösl. in W., welches mit einem oder zwei Tropfen HNO_3 versetzt ist. Bleiacetat, $Cu(NO_3)_2$ und andere Schwermetallsalze geben Ndd., welche denen der analogen P-Verbindung ähneln. Rogers (*J. Am. Chem. Soc.* 25, (1903) 306).

		Rogers. Mittel.
$(NH_4)_2O$	6.51	6.68
V_2O_5	16.39	16.51
As_2O_5	3.18	3.12
WO_3	62.95	62.78
H_2O	10.97	10.61
$18(NH_4)_2O,13V_2O_5,2As_2O_5,39WO_3,88H_2O$	100.00	99.70

Nimmt man nach dem Vorgange Friedheim's (vgl. Nachtrag) an, daß sich die Säuren As_2O_5,V_2O_5 und WO_3 in derartigen Verbb. gegenseitig ersetzen können, so findet man das Verhältnis Basis: Säure in dieser Verb. als ein einfaches, nämlich = 18 : 54, d. h. = 1 : 3.

D. *Ammoniumvanadivanadinarsenwolframat.* $17(NH_4)_2O,4V_2O_3,7V_2O_5,2As_2O_5,32WO_3,73H_2O$. — Man kocht 1 g Ammoniumarsenat, 1 g NH_4VO_3, 1 g V_2O_3, 16 g Ammoniumwolframat, 30 ccm NH_3 und 700 ccm H_2O vier Stunden lang und verdampft dann auf das halbe Volumen. Man filtriert heiß und läßt 24 Stunden lang kristallisieren, aus der Mutterlauge lassen sich noch weitere Mengen gewinnen. — Schwarze Oktaeder, von beigemengtem NH_4Cl durch Waschen mit W. zu befreien. Die Löslichkeit ist wie die der ähnlichen Verbindungen. — Verd. HCl oder HNO_3 verwandeln die schwarze Farbe in hellrot, konz. HCl entwickelt Cl und erzeugt einen gelben Nd.; konz. HNO_3 gibt einen orangefarbenen Nd., lösl. bei Zugabe von W. — $HgNO_3$ und $BaCl_2$ geben olivengrüne Fällungen, unl. in kochendem W., lösl. bei Zugabe einiger Tropfen HNO_3. Rogers (*J. Am. Chem. Soc.* 25, (1903) 310).

		Rogers. Mittel.
$(NH_4)_2O$	7.41	7.42
V_2O_3	5.02	5.28
V_2O_5	10.65	10.29
As_2O_5	3.84	3.71
WO_3	62.09	62.12
H_2O	10.99	10.95
$17(NH_4)_2O,4V_2O_3,7V_2O_5,2As_2O_5,32WO_3,73H_2O$	100.00	99.77

Das Verhältnis Basis $((NH_4)_2O + V_2O_3)$: Säure $(As_2O_5 + V_2O_5 + WO_3)$ ist gleich 21 : 41, d. h. = 1 : 2.

E. *Ammoniumvanadiphosphorarsenwolframat.* $88(NH_4)_2O,69V_2O_3,12P_2O_5,2As_2O_5,148WO_3,484H_2O$. — 1 g Ammoniumphosphat, 1 g Ammoniumarsenat, 2 g V_2O_3, 16 g Ammoniumwolframat, 30 ccm NH_3 und 700 ccm W. werden vier Stunden lang gekocht und die grünlichschwarze Lsg. noch heiß filtriert. Sie kristallisiert, auf die Hälfte eingedampft, beim Stehen über Nacht. — Grünlich-schwarze Oktaeder, lösl. in W., unl. in A. und Ae. — Verd. HCl oder HNO_3 ist ohne Einw.; konz. HCl gibt eine rote Lsg., die auf Zusatz von W. einen gelben Nd. ausscheidet; konz. HNO_3 gibt einen in W. lösl. Nd. — $HgNO_3$ und $BaCl_2$ geben einen gelben Nd., der sich beim Kochen nicht löst, auf Zusatz von etwas HNO_3 aber leicht in Lsg. geht. ROGERS.

		ROGERS. Mittel.
$(NH_4)_2O$	7.59	7.56
V_2O_3	17.16	17.12
P_2O_5	2.82	2.84
As_2O_5	0.76	0.72
WO_3	57.20	57.05
H_2O	14.47	14.33
$88(NH_4)_2O,69V_2O_3,12P_2O_5,2As_2O_5,148WO_3,484H_2O$	100.00	99.62

Addiert man die Basismoleküle $[(NH_4)_2O + V_2O_3]$ einerseits, die Säuren ($P_2O_5 + As_2O_5 + WO_3$) andererseits (FRIEDHEIM), so ergibt sich das Verhältnis Basis : Säure = 157 : 162 = sehr angenähert 1 : 1.

F. *Ammoniumphosphorvanadinarsenwolframat.* $82(NH_4)_2O,12P_2O_5,52V_2O_5,3As_2O_5,201WO_3,567H_2O$. — Man kocht 1 g Ammoniumphosphat, 1 g Ammoniumarsenat, 2 g NH_4VO_3, 16 g Ammoniumwolframat, 20 ccm NH_3 und 700 ccm H_2O sechs Stunden lang, und filtriert die tiefrote Lsg. Auf ein Viertel des ursprünglichen Volumens verdampft, liefert sie beim Stehen über Nacht Kristalle, welche durch Einengen der Mutterlauge noch vermehrt werden können. — Dunkelrote Oktaeder, ll. in h. W., unl. in organischen Lösungsmitteln. — Verd. HCl oder HNO_3 sind ohne Einw.; konz. HCl gibt einen gelben Nd., sowie Entwicklung von Cl. Konz. HNO_3 gibt eine Fällung, die sich bei Zusatz von W. auflöst. — $HgNO_3$ gibt einen orangefarbenen Nd., unl. beim Kochen, aber lösl. auf Zusatz einiger Tropfen HNO_3. $BaCl_2$ gibt erst beim Erhitzen eine hellgelbe Fällung. ROGERS (*J. Am. Chem. Soc.* 25, (1903) 312).

		ROGERS. Mittel.
$(NH_4)_2O$	5.82	5.81
P_2O_5	2.32	2.24
V_2O_5	12.95	13.07
As_2O_5	0.98	0.96
WO_3	63.98	63.79
H_2O	13.95	13.87
$82(NH_4)_2O,12P_2O_5,52V_2O_5,3As_2O_5,201WO_3,567H_2O$	100.00	99.74

G. *Ammoniumvanadiphosphorvanadinarsenwolframat.* $99(NH_4)_2O,6V_2O_3,12P_2O_5,66V_2O_5,2As_2O_5,191WO_3,522H_2O$. — Man kocht sechs Stunden lang eine Mischung von je 1 g Ammoniumphosphat, Ammoniumarsenat, NH_4VO_3 und V_2O_3 mit 16 ccm NH_3 und 700 ccm H_2O, filtriert, dampft ein und läßt kristallisieren. — Schwarze Oktaeder, mit anderen Salzen verunreinigt, welche durch Waschen mit k. W. entfernt werden können. — Konz. HCl zers. das Salz unter Entwicklung von Cl und Abscheidung eines Nd.; Konz. HNO_3 gibt eine Fällung, die sich auf Wasserzusatz löst. — Verschiedene Schwermetallsalze geben Ndd., die sich beim Kochen nicht lösen, aber auf Zusatz einiger Tropfen HNO_3 leicht in Lsg. gehen. ROGERS (*J. Am. Chem. Soc.* 25, (1903) 314).

		Rogers. Mittel.
$(NH_4)_2O$	6.76	6.73
V_2O_3	1.22	1.33
P_2O_5	2.21	2.44
V_2O_5	16.28	16.23
As_2O_5	0.62	0.63
WO_3	60.06	59.80
H_2O	12.85	12.61
$99(NH_4)_2O,6V_2O_3,12P_2O_5,66V_2O_5,2As_2O_5,191WO_3,522H_2O$	100.00	99.77

Addiert man die Basismoleküle $[V_2O_3 + (NH_4)_2O]$ einerseits, die Säuremoleküle $(V_2O_5 + P_2O_5 + As_2O_5 + WO_3)$ andererseits (Friedheim), so ergibt sich das Verhältnis Basis: Säure = 105 : 271 = angenähert 2 : 5. Ephr.

Arsen und Uran.

Uebersicht: A. *Uranylarsenit*, S. 635. — B. *Uranarsenate.* a) Uranoarsenate. α) $U_3(AsO_4)_2$, S. 635. — β) $UH_2(AsO_4)_2,3H_2O$, S. 635. — b) Uranylarsenate. α) $(UO_2)_3(AsO_4)_2,12H_2O$, S. 635. — β) $(UO_2)HAsO_4,4H_2O$, S. 636. — γ) $(UO_2)H_4(AsO_4)_2,3H_2O$, S. 636. — C. *Arsen, Uran und Schwefel*, S. 636. — D. *Uranylammoniumarsenat*, S. 636. — E. *Uranylnatriumarsenat*, S. 636. — F. *Uranylcalciumarsenat*, S. 637.

A. *Uranylarsenit.* $UO_2(AsO_2)_2$. — Durch Fällung von $UO_2(NO_3)_2$ mit $K_2As_4O_7$ (s. III, 2, 515). — Bei 110° getrocknet hellgelbes, schweres, staubartiges Pulver. Wird durch Erhitzen vorübergehend dunkler. Beim Glühen sublimiert As_2O_3, und ein schwarzer, schwammiger, arsenhaltiger Körper, vermutlich $UO_2,2UO_3$, bleibt zurück. — Löst sich auch in frisch gefälltem Zustande nicht in NH_3, und nur sehr wenig in Kalilauge. — SS. nehmen es leicht auf. Reichard (*Ber.* **27**, (1894) 1028).

		Reichard.
U	51.06	51.12
As	31.91	31.87
O	17.03	17.01
$UO_2,(AsO_2)_2$	100.00	100.00

B. *Uranarsenate.* a) *Uranoarsenate.* α) $U_3(AsO_4)_4$. (*Triuranoarsenat*). — Wird aus der Lsg. von β) in HCl durch NH_3 gefällt. Grüner, sehr voluminöser Niederschlag. Rammelsberg (*Pogg.* **59**, (1843) 26).

	Geglüht.		Rammelsberg.
$3UO_2$	816	63.9	66.73
$2As_2O_5$	460	36.1	
$U_3(AsO_4)_4$	1276	100.0	

Den Ueberschuß an UO_2 schreibt Rammelsberg einer Verunreinigung des gewogenen $UO_2,2UO_3$ mit As_2O_5 zu.

β) $UH_2(AsO_4)_2,3H_2O$. (*Diuranoarsenat*). — UCl_4 wird durch Na_2HAsO_4 vollständig gefällt. — Verliert beim Glühen etwas As_2O_3, während eine kleine Menge UO_3 gebildet wird; Kalilauge zersetzt vollständig. Leichter lösl. in HCl als das Phosphat. NH_3 fällt aus der Lsg. in HCl die Verb. α) aus. Rammelsberg.

			Rammelsberg.
UO_2	272	47.36	
As_2O_5	230	40.11	
$4H_2O$	72	12.53	12.54
$UH_2(AsO_4)_2,3H_2O$	574	100.00	

b) *Uranylarsenate.* α) $(UO_2)_3(AsO_4)_2,12H_2O$. (*Triuranylarsenat*). — Kommt als *Trögerit* auf der Grube Weißer Hirsch bei Schneeberg vor. — Citronengelbe, gipsähnliche Kristalle des monoklinen Systems. a : b : c = 0.71 : 1 : 0.42; β = 100° ca. — Beobachtete Formen: b{010}, a{100}, r{301}, ϱ{301}, s{103}, o{113}, x{331}. Nur angenäherte Messungen. — D. 3.23. — Die Kristalle sind dünn tafelförmig, vollkommen spaltbar klinodiagonal. Schrauf (*Min. Mitt.* **1872**, 181). — Verliert beim Erhitzen das Kristallwasser ohne Ver-

änderung der Form und nimmt dabei goldbraune Färbung und starken Glanz an, wird aber beim Erkalten wieder gelb. — Befeuchtet man das geglühte Mineral mit W., so zerfällt es in eine Menge kleiner, schimmernder Blättchen. WINKLER (*J. prakt. Chem.* 7, (1873) 7).

			WINKLER. a.	b.	c.
$3UO_3$	864	65.95	63.44	62.42	63.76
As_2O_5	230	17.56	18.48	18.83	19.64
$12H_2O$	216	16.49	18.08	18.75	14.81
$(UO_2)_3(AsO_4)_2,12H_2O$	1310	100.00	100.00	100.00	98.21

c) ist reines Mineral; a) enthielt ferner 0.74% Bi_2O_3 und 0.56 CuO; b) 2.21% Bi_2O_3 und 1.45% Co_2O_3, sowie etwas Bergart; diese Verunreinigungen sind in Abzug gebracht und der Rest ist auf 100 berechnet.

Beim Versetzen von Uranylacetat mit tertiären Arsenaten entstehen metallhaltige Uranylarsenate, s. unten.

β) $(UO_2)_2As_2O_7$. (*Uranylpyroarsenat*). — Durch vorsichtiges Glühen von γ), WERTHER, oder von D), event. im Sauerstoffstrome, PULLER (*Z. anal. Chem.* 10, (1871) 72). — Hellgelbe Masse. Ist sie grünlich, so hat eine teilweise Reduktion stattgefunden; man befeuchtet in diesem Fall mit HNO_3 und glüht abermals. PULLER.

γ) $(UO_2)HAsO_4,4H_2O$. (*Diuranylarsenat*). — Man fällt Uranylacetat mit Na_2HAsO_4 oder mit H_3AsO_4. — Hellgelbes Pulver. Verliert bei 120° sein Kristallwasser. Unl. in Essigsäure. (Es werden daher Arsenate in essigsaurer Lsg. vollständig durch Uranylacetat gefällt.) WERTHER (*Ann.* 68, (1848) 313).

$2UO_3$	59.40	59.05
As_2O_5	23.83	23.75
$9H_2O$	16.77	17.20
$(UO_2)HAsO_4,4H_2O$	100.00	100.00

δ) $(UO_2)H_4(AsO_4)_2,3H_2O$. (*Monouranylarsenat*). — Man verdampft UO_3 oder $UO_2(NO_3)_2$ oder Uranylacetat mit überschüssiger H_3AsO_4 und stellt schließlich über H_2SO_4. — Kleine, gelbe Kristalle. Verliert bei 150° sein Kristallwasser. WERTHER.

		WERTHER.
UO_3	47.25	48.2
As_2O_5	37.92	38.2
$5H_2O$	14.83	14.0
$(UO_2)H_4(AsO_4)_2,3H_2O$	100.00	100.4

C. *Arsen, Uran und Schwefel.* a) *Uranylsulfarsenit?* — Eine mit As_2S_3 gesättigte Lsg. von NaSH gibt mit Uranylsalzen einen dunkelgelben Nd., der getrocknet ein schmutzig hellgelbes Pulver liefert. Dieses wird, bei Luftabschluß erhitzt, zuerst halbflüssig, verliert etwas As_2S_3 und geht bei anhaltendem Glühen allmählich in eine ungeschmolzene, poröse, graubraune M. über. BERZELIUS.

b) *Uranylsulfarsenat?* — Na_3AsS_4 fällt aus den Lsgg. von Uranylsalzen einen schmutziggelben Körper, der im Ueberschuß des Fällungsmittels sich mit dunkelbraungelber Farbe löst; getrocknet ist er dunkelgelb. BERZELIUS.

D. *Ammoniumuranylarsenat.* $NH_4(UO_2)AsO_4,xH_2O$. — Wird bei Ggw. von NH_3 oder Ammoniumsalzen aus einer wss., neutralen oder essigsauren Arsenatlsg. durch Uranylacetat gefällt. Der schleimige, gelbgrüne Nd. wird durch Kochen kompakter. Das As wird hierbei vollständig gefällt. — Der Nd. ist unl. in W., Essigsäure und NH_3; er löst sich in Mineralsäuren. — Bei vorsichtigem Glühen, event. im O-Strome geht er in B, β) über. PULLER.

E. *Natriumuranylarsenat.* $Na(UO_2)AsO_4,2.5H_2O$. — Fällt beim Vermischen von $UO_2(NO_3)_2$ mit überschüssigem Na_3AsO_4 als blaßgelber Nd. aus. WERTHER.

		Werther. Wie getrocknet?
Na_2O	6.4	5.9
$2UO_3$	60.0	60.7
As_2O_5	24.1	
$5H_2O$	9.4	9.9
$Na(UO_2)AsO_4.2.5H_2O$	100.0	

F. *Calciumuranylarsenat.* $Ca(UO_2)_2(AsO_4)_2,8H_2O$. — Findet sich als Uranospinit neben Trögerit, B, b, α), Zeunerit, $Cu(UO_2)_2(AsO_4)_2,8H_2O$, und Walpurgin auf der Grube Weißer Hirsch bei Schneeberg. — Scheidet sich aus einer mit $UO_2(NO_3)_2$ versetzten Lsg. von CaO in überschüssiger H_3AsO_4 aus. Winkler (*J. prakt. Chem.* **7**, (1873) 11). — Der *Uranospinit* bildet hellzeisiggrüne, schuppige Kristalle des rhombischen Systems und ist isomorph mit dem Kalkuranit $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2,8H_2O$. Rhombisch; a : b : c = = 1 : 1 : 2.9 (approx.). Beobachtete Formen: c{001}, r{101}, x{012}, y{102}, q{1010}. Dünne rektanguläre Tafeln; nähert sich infolge der Winkelähnlichkeit der Domen x und y tetragonaler Symmetrie. (001) : (102) und (012) = *55°32'; (001) : (101) = 71°3'. Optisch 2-achsig. Vollkommen spaltbar nach c. Weisbach (*Hb. Min.* **1873**, 315). *Dana's System* **1892**, 858). — Das künstlich dargestellte bildet kleine, gelbe Plättchen, die u. Mk. quadratisch begrenzt erscheinen. Winkler.

			Winkler. Uranospinit.	Winkler. Dargestellt.
CaO	56	5.56	5.47	5.62
$2UO_3$	576	57.26	58.90	58.74
As_2O_5	230	22.86	19.37	23.01
$8H_2O$	144	14.32	16.19	14.27
$Ca(UO_2)_2(AsO_4)_2,8H_2O$	1006	100.00	99.93	101.64

Arsen und Mangan.

Uebersicht: I. *Manganarsenid*, S. 637. — II. *Arsen, Mangan und Sauerstoff*. A. Manganoarsenite, S. 637. — B. Manganoarsenate, S. 638. — C. Manganiarsenat, S. 639. — D. Manganomanganiarsenat, S. 640. — III. *Ammoniummanganoarsenat*, S. 640. — IV. *Arsen, Mangan und Schwefel*, S. 640. — V. *Arsen, Mangan und Halogene*, S. 640. — VI. *Arsen, Mangan und Alkalimetalle*, S. 641. — VII. *Arsen, Mangan und Calcium (Magnesium, Aluminium)*, S. 641.— VIII. *Arsen, Mangan und Molybdän*, S. 642. — IX. *Manganvanadinarsenat*, S. 642.

I. Manganarsenid. MnAs. — Das natürliche gleicht dem Pyrolusit. Es ist hart, grauweiß. D. 5.55. — Das künstliche nach dem aluminothermischen Verfahren dargestellte ist an und für sich unmagnetisch, doch kann es durch Erhitzen an der Luft magnetisierbar gemacht werden. Wedekind (*Z. Elektrochem.* **11**, 850; *C.-B.* **1906**, I a, 124). Besitzt ähnlich dem Manganborid (vgl. S. 323) remanenten Magnetismus. — An der Luft bedeckt es sich mit einem schwarzen Pulver. — Schmilzt auf Platinblech und legiert sich damit. Brennt vor dem Lötrohr mit blauer Flamme unter Entw. von As_2O_3-Dämpfen. — Löst sich vollständig in Königswasser, sowie in größeren Mengen HNO_3. Kane (*Pogg.* **19**, (1830) 145). — Ist vielleicht ein Gemenge. — Kane fand in natürlichem MnAs 51.8 As, 45.5 Mn.

II. Arsen, Mangan und Sauerstoff. A. *Manganoarsenite.* a) $5MnO,As_2O_3$ *mit* H_2O. — Man fällt eine Lsg. von $MnSO_4$ mit einer zur Fällung nicht völlig genügenden Menge von $Na_2As_2O_4$; der anfangs entstehende käsige, weiße Körper wird bald rosenrot, dann braun, und gleicht dem durch Reduktion von $KMnO_4$ mit Arsenit entstehenden. — Wird beim Glühen ganz weiß unter Verlust von As_2O_3. Enthält gegen 17 % H_2O. — Reichard (*Ber.* **31**, (1898) 2165).

	berechnet.	Reichard. gefunden.
As	27.12	27.19
Mn	49.73	49.85

b) $Mn_3(AsO_3)_2,3H_2O$. (*Trimanganoarsenit*). — Wird aus einer Manganoacetatlsg. durch eine nahezu mit Essigsäure neutralisierte Lsg. von K_3AsO_3

gefällt. Man wäscht den hellroten Nd. mit 50%igem A. und trocknet ihn über H_2SO_4 in einer H-Atmosphäre. — Hellrotbraunes Pulver. Oxydiert sich an der Luft beim Erwärmen auf 50°, in feuchtem Zustande schon bei gewöhnlicher Temp.; dabei wird es braun. STAVENHAGEN (*J. prakt. Chem.* 51, (1895) 36).

		STAVENHAGEN.
3MnO	45.77	45.31
As_2O_3	42.62	42.61
$3H_2O$	11.61	11.57
$Mn_3(AsO_3)_2,3H_2O$	100.00	99.49

c) $Mn_3As_4O_9,5H_2O$. — 1. Aus einer verd. Lsg. von $MnSO_4$ fällt $K_2As_4O_7$ (III, 2, 515) einen weißen, käsigen Körper, der an der Luft schnell rosenrot wird: $K_2As_4O_7 + 3MnSO_4 + 2H_2O = Mn_3As_4O_9 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$. Man wäscht den Nd. mit luftfreiem W. und trocknet ihn in der Atmosphäre eines indifferenten Gases. REICHARD (*Ber.* 27, (1894) 1031). — 2. Durch Zusatz von Ammoniumarsenit zu einer Manganosalzlsg.; der blaßrote Nd. wird vor O geschützt gewaschen und über H_2SO_4 getrocknet, wobei er sich oberflächlich braun färbt. Er enthält dann 5 Mol. Wasser. STEIN (*Ann.* 74, (1850) 222). STAVENHAGEN gelangte auf diese Weise nicht zu einem einheitlich zusammengesetzten Körper; die Ndd. waren außerdem stets manganreicher, als obiger Formel entspricht. — Der bei seiner Entstehung weiße Nd. wird an der Luft rasch rosenrot und dann braun bis schwarz. — Verliert bei 100° ein Mol. Wasser, STEIN, den Rest bei 130°. REICHARD. Beim Glühen sublimiert As_2O_3; der Rückstand ist anfangs schwarz, wird aber bei fortgesetztem Erhitzen gelb und besteht dann zum Teil aus Manganoarsenat, REICHARD, aus Manganarsenid und Manganoarsenat, STEIN. Kalilauge, NH_3, KCN sind ohne Einwirkung. REICHARD.

		REICHARD.				STEIN.
Mn	27.04	26.93	3MnO	216	30.73	29.69
As	49.34	49.51	$2As_2O_3$	396	56.43	58.50
O	23.62	23.56	$5H_2O$	90	12.84	11.81
$3MnO,2As_2O_3$	100.00	100.00	$3MnO,2As_2O_3,5H_2O$	702	100.00	100.00

B. *Manganoarsenate.* a) *Natürliche basische Manganoarsenate.* — Sie finden sich in Nordmarken in Wermland.—α) *Sarkinit* Polyarsenit), $Mn(MnOH)AsO_4$. — Monoklin; a : b : c = 2.0017 : 1 : 1.5154; β = 117°46'. FLINK. Beobachtete Formen: a{100}, b{010}, c{001}, m{110}, p{021}, o{11$\bar{1}$}. c und a vorherrschend nach der b-Achse gestreckt. (110) : (1$\bar{1}$0) = *121°6'; (1$\bar{1}$0) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = *36°36'; (110) : (11$\bar{1}$) = *51°8. DANA's System, 1892, 779. — D. 4.14 bis 4.22. — Gef.: 41.86% As_2O_5; 0.21% P_2O_5; 51.78% MnO; 0.98% MgO; 1.40% CaO; 3.06% H_2O. LUNDSTRÖM, IGELSTRÖM (*Ber.* 19, (1886) 389 Ref.)

β) *Hämafibrit.* $(MnOH)_3AsO_4,H_2O$, GROTH, $Mn_3(AsO_4)_2,3MnO,5H_2O$, SJÖGREN. — Rhombisch; a : b : c = 0.5261 : 1 : 1.1510. Beobachtete Formen: m{110} vorherrschend. b{010}, o{122}. Prismatisch nach der c-Achse. (110) : (1$\bar{1}$0) = *55°30'; (122) : (1$\bar{2}$2) : *75°40'; (110) : (122) = 76°18. H. SJÖGREN (*Z. Kryst.* 10, 126). — Strahlige, kugelförmige Aggregate, braunrot bis granatrot. D. 3.50 bis 3.65 SJÖGREN (*Z. Kryst.* 10, (1885) 113). — Gef. 29.94% As_2O_5, 46.98% MnO; 14.93% H_2O; 4.65% FeO; 2.00% MgO; 1.5% CaO. IGELSTRÖM (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] 28, 236; *J. B.* 1884, 1940). Die Analyse von SJÖGREN (*Z. Kryst.* 10, 113; *J. B.* 1885, 2282) ergab: 30.76% As_2O_5; 57.94% MnO; 0.79% FeO; 12.01% H_2O.

γ) *Allaktit.* $Mn_3(AsO_4)_2,4Mn(OH)_2$. — Monoklin; a : b : c = 0.6127 : 1 : 0.3338; β = 95°43'. Wichtigste Formen: a{100}, c{101}, h{$\bar{1}$01}, f{320}, n{110}, m{111}. (320) : ($\bar{3}$20) = *135°45½'; (100) : (101) = *57°4'; (100) : ($\bar{1}$01) = *114°6'. — Hyazinthrote oder olivengrüne, durchsichtige, formenreiche Kristalle. D. 3.8 SJÖGREN (*Z. Kryst.* 10, 113; *J. B.* 1885, 2281). Dekrepitiert beim Erhitzen und nimmt eine schwarze Farbe an. Löst sich leicht in HCl. — Gef. 28.57% As_2O_5; 61.92% MnO; 1.15% MgO; 9.01% H_2O. IGELSTRÖM (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] 28, 236; *J. B.* 1884, 1940). Vgl. SJÖGREN (*Jahrb. Miner.* 1889, II, 276).

b) $Mn_3(AsO_4)_2,H_2O$. (*Trimanganoarsenat*). — Bildet sich beim Erhitzen von Trinatriumarsenat mit überschüssigem $MnSO_4$ im Rohr auf 175°. — Feine, kastanienbraune Nadeln. COLORIANO (*Compt. rend.* 103, (1886) 273).

c) $Mn_5As_4O_{15}$. α) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Bildet sich beim Erhitzen von c) mit W. f 150° im geschlossenen Rohr (1 gr Salz mit 24 ccm W.). Monokline oder trikline smen. COLORIANO.

β) *Mit 5 Mol. H_2O.* — Man kocht c) längere Zeit mit Wasser. Monokline Prismen. Coloriano.

d) $Mn_2As_2O_7$. (*Manganopyroarsenat*). — 1. Beim Erhitzen von e) oder C. — 2. Kristallisiert aus einer Lsg. von $MnCO_3$ oder von einem der Oxyde des Mn in schmelzendem KH_2AsO_4. Man setzt etwa 8 bis 9% MnO zu; sättigt man das Arsenat mit einem der Oxyde, so entsteht Kaliummanganarsenat, s. III, 2, 641. Lefèvre (*Ann. Chim. Phys.* [6] **27**, (1892) 29). — Nach 1) kleine Lamellen. — D.[23] 3.683 und 3.693, D.[25] 3.662. Clarke 1877. — Schmilzt ohne Zers. zu einem leichtflüssigen, dunkelroten Glase; beim Schmelzen mit Kohle verflüchtigt sich das gesamte Arsen. Liebig (*Handwörterbuch* **1**, 507). Nach 2) farblose, durchsichtige Lamellen. Kaltes W. ist beinahe ohne Einw., h. verwandelt in kleine, wasserhaltige Kristalle (e?). Lefèvre.

		Lefèvre.	
2MnO	38.18	38.21	38.30
As_2O_5	61.82	61.52	61.45
$Mn_2As_2O_7$	100.00	99.73	99.75

e) $MnHAsO_4,H_2O$. (*Dimanganoarsenat*). — 1. Durch Umsetzung eines Manganosalzes mit einem sekundären Alkalimetallarsenat, Scheele; der weiße, gallertartige Nd. wird durch längere Digestion in der Reaktionsflüssigkeit kristallinisch. Debray (*Bull. soc. chim.* **2**, (1864) 14; *Ann.* **133**, (1865) 234). Nach Rose (*Z. anal. Chem.* **1**, (1862) 414 u. 425) besteht der Nd. aus einem Gemenge von $MnHAsO_4$ und $Mn_3(AsO_4)_2$; gef. As_2O_5 : MnO = 1 : 2.4. — 2. Durch Behandeln von $MnCO_3$ mit nicht zu viel wss. H_3AsO_4; so dargest. bildet es ein körnig kristallin. Pulver. — 3. Scheidet sich beim Erhitzen der durch Digestion von $MnCO_3$ mit H_3AsO_4 erhaltenen Flüssigkeit mit W. zum Sieden aus. Coloriano. — Weiße, kleine Kristalle. — Geht beim Glühen unter Verlust seines W. in d) über. Scheele. Verliert bei längerem Erhitzen auf helle Rotglut sämtliches As. Beim Erhitzen bis zur Rotglut im H-Strom und im CO-Strom verflüchtigt sich ebenfalls das gesamte As, und MnO bleibt zurück. Lefèvre (*Ann. Chim. Phys.* [6] **27**, (1892) 31). Durch Glühen mit S im H-Strom verflüchtigt sich sämtliches As und MnS bleibt zurück. Rose. Unl. in W. von gewöhnlicher Temp.; h. W. verwandelt in das Salz c). Durch Kochen mit Kalilauge läßt sich dem sich hierbei bildenden Manganoxyd das As nicht vollständig entziehen. — Löst sich in H_3AsO_4 und den anderen Mineralsäuren. Rose.

2MnO	141.6	33.32
As_2O_5	229.6	54.01
$3H_2O$	53.88	12.67
$MnHAsO_4,H_2O$	425.1	100.00

f) $MnH_4(AsO_4)_2$. (*Monomanganoarsenat*). — Kristallisiert aus einer Lsg. von $MnCO_3$ in der berechneten Menge H_3AsO_4. — Rechtwinklige Plättchen, die an der Luft zerfließen. Schiefer (*Z. ges. Naturw.* **23**, (1864) 365).

	Schiefer.	Mol. Verh.
MnO	20.93	0.588
As_2O_5	61.52	0.561
H_2O bei 100°	2.88	0.32
H_2O (Diff.)	11.67	1.297

Wegen der Zerfließlichkeit des Salzes lieferte die Wasserbest. ein zu hohes Resultat. Schiefer.

C. *Manganiarsenat.* $MnAsO_4,H_2O$. — Man fügt zu einer Lsg. von Arsensäure $Mn(NO_3)_2$ und erhitzt auf 100° bis 105°. H_3AsO_4 muß im Ueberschuß vorhanden sein. Dabei scheidet sich das Salz unter Entw. von Stickoxyden aus. — Graues Pulver; geht beim Glühen in $Mn_2As_2O_7$ über.

Unl. in HNO_3, langsam lösl. in HCl. Wird von Alkalien und $(NH_4)_2S$ zersetzt. CHRISTENSEN (*J. prakt. Chem.* 28, (1883) 23).

		CHRISTENSEN	
	berechn.	getrockn.	bei gew. Temp.
Mn	25.94	25.99	25.86
As_2O_5	54.25	54.36	
O_2	11.32	11.42	

D. *Manganomanganiarsenat.* — Ein manganohydroxydhaltiges Manganiarsenat ist der *Flinkit*, $MnAsO_4,2Mn(OH)_2$. — Rhombisch; a : b : c = 0.4131 : 1 : 0.7386. D. 3.87. — Braunschwarz. Gef. 29.1% As_2O_5; 2.5% Sb_2O_5; 20.2% Mn_2O_3; 35.8% MnO; 1.5% Fe_2O_3; 0.4% CaO; 1.7% MgO; 9.9% H_2O. SJÖGREN (*Rammelsberg, Mineralchemie*, 2. Ergänzungsheft 156).

III. Ammoniummanganoarsenat. $(NH_4)MnAsO_4,6H_2O$. — **Fügt man zu** einer warmen Lsg. von H_3AsO_4 oder Ammoniumarsenat eine ammoniakalische Lsg. von $MnCl_2$, so fällt flockiges Manganoarsenat nieder, welches sich allmählich in kristallinisches $(NH_4)MnAsO_4,6H_2O$ verwandelt. Man wäscht es mit ausgekochtem Wasser. — Rotweißes Kristallpulver, mitunter kleine rötliche Kristallkörner. Luftbeständig. Verliert beim Erhitzen W. und NH_3 und geht in $Mn_2P_2O_7$ über. Schwerlösl. in W. und in A., leicht in verd. Säuren. Kalilauge macht NH_3 frei. OTTO (*J. prakt. Chem.* 2. (1834) 414).

		OTTO. Bei 16° getrocknet.
$2NH_3$	5.508	5.618
2MnO	22.874	22.814
As_2O_5	35.994	36.886
$12H_2O$	35.624	34.682
$(NH_4)MnAsO_4,6H_2O$	100.000	100.000

Die Analyse OTTO's führt zu einer Formel mit nur $5^1/_2$ Mol. W.; doch ist es wahrscheinlicher, daß das Salz, wie das entsprechende $(NH_4)MgPO_4$ und $(NH_4)MgAsO_4$ 6 Mol. W. enthält. OTTO hält es auch selbst für möglich, daß die analysierte Probe W. verloren hatte.

IV. Arsen, Mangan und Schwefel. A. *Manganosulfarsenit.* — Eine mit As_2S_3 gesättigte Lsg. von NaSH schlägt aus Manganosalzlsgg. einen morgenroten Körper nieder, der getrocknet und gepulvert orangegelb ist. Er gibt beim Erhitzen in verschlossenen Gefäßen As_2O_3 ab; der gelbgrüne Rückstand ist unschmelzbar und besteht aus viel MnS und wenig As_2S_3; er wird von HCl unter Abscheidung von As_2S_3 zersetzt. BERZELIUS.

B. *Manganopyrosulfarsenat.* $Mn_2As_2S_7$. — Na_3AsS_4 fällt Manganosalze nicht. — Man digeriert As_2S_5 mit frisch gefälltem MnS in W.; dabei geht die entstehende Verb., ein gelbes Pulver, bei Ggw. von viel W. völlig in Lsg. Aus der Lsg. scheidet sich beim Abdampfen zuerst S ab und dann eine citronengelbe M., die in W. nicht mehr vollständig lösl. ist. SS. fällen aus der Lsg. As_2S_5. — Durch Kochen von $MnCO_3$ mit As_2S_5 in W. erhält man das Salz neben Arsenat. — Digeriert man das gelbe Pulver mit NH_3, so wird ihm As_2S_5 entzogen, und man erhält einen blaßziegelroten Körper von der Zus. $6MnS.As_2S_5$. BERZELIUS.

V. Arsen, Mangan und Halogene. A. Mn_2AsO_4Cl. (*Manganchlorarsenwagnerit*). — Bildet sich beim Schmelzen von überschüssigem $MnCl_2$ mit Ammoniumarsenat. — Kristalle von der Form des Wagnerits; lösl. in HNO_3. LECHARTIER (*Compt. rend.* 65, (1867) 172).

B. Mn_2AsO_4Br. (*Manganbromarsenwagnerit*). — Man schmilzt sehr wenig Ammoniumarsenat mit viel $MnBr_2$. Bei Ggw. von weniger $MnBr_2$ bildet sich gleichzeitig Apatit. — Rötlichbraune, gestreifte Prismen, oder ebenso gefärbte lange, durchsichtige Nadeln. — Ll. in verd. HNO_3. DITTE (*Compt. rend.* 96, (1883) 846; *Ann. Chim. Phys.* [6] 8, (1886) 525).

C. $Mn_5(AsO_4)_3Br$. (*Manganbromarsenapatit*). — Aus Ammoniumarsenat, $MnBr_2$ und NaBr. — Lange, zu Bündeln vereinigte, graurote Nadeln. DITTE.

		DITTE.
$3MnO,As_2O_5$	86.10	85.88
$MnBr_2$	13.90	14.12
$Mn_5(AsO_4)_3Br$	100.00	100.00

VI. Arsen, Mangan und Alkalimetalle. A. *Kaliummanganoarsenat.* $KMnAsO_4$. — Man sättigt eine schmelzende Mischung von KH_2AsO_4 und KCl, (von diesen weniger als 88 %) mit $MnCO_3$. (Vgl. 2, 638.) Fügt man mehr KCl hinzu, so entstehen chlorhaltige Körper; bei Anwendung von K_2HAsO_4 oder K_3AsO_4 erhält man weniger schöne Kristalle. Kleine, rote, durchsichtige Prismen. LEFÈVRE (*Ann. Chim. Phys.* [6] **27**, (1892) 31).

		LEFÈVRE.	
K_2O	20.16	19.77	20.19
2MnO	30.48	30.59	30.51
As_2O_5	49.36	49.08	49.48
$KMnAsO_4$	100.00	99.44	100.18

B. *Natriummanganoarsenate.* a) $Na_4Mn(AsO_4)_2$. — In einem schmelzenden Gemenge von Na_2HAsO_4 oder Na_3AsO_4 und NaCl löst sich wenig MnO. Durch Behandlung der Schmelze mit W. befreit man das Salz vom überschüssigen Arsenat und Chlorid. — Rote, durchsichtige, dendritische Kristalle. Ll. in verd. Säuren. LEFÈVRE.

			LEFÈVRE.
$2Na_2O$	123.90	29.20	
MnO	70.8	16.69	16.85
As_2O_5	229.6	54.11	53.88
$Na_4Mn(AsO_4)_2$	424.3	100.00	

b) $Na_8Mn_2As_6O_{21}$. — Man sättigt schmelzendes NaH_2AsO_4 mit $MnCO_3$. — Kleine, durchsichtige, farblose Lamellen. Heißes W. ist ohne Einw., verdd. SS. lösen. LEFÈVRE.

		LEFÈVRE.	
$4Na_2O$	22.97		
2MnO	13.14	13.25	13.44
$3As_2O_5$	63.89	63.70	63.41
$Na_8Mn_2As_6O_{21}$	100.00		

VII. Arsen, Mangan und Calcium (Magnesium, Aluminium). A. *Brandtit.* — Derselbe ist ein Manganocalciumarsenat, $Ca_2Mn(AsO_4)_2,2H_2O$. Triklin, isomorph mit Roselit. D. 3.67. — Gef. 50.53 % As_2O_5; 15.98 % MnO; 25.07 % CaO; 0.90 % MgO; 0.96 % PbO; 8.09 % H_2O. IGELSTRÖM (*Rammelsberg, Mineralchemie*, 2. Erg. 147).

B. *Berzeliit.* $(Ca,Mg,Mn,Na_2)_{3,1}(AsO_4)_2$. — Meist derb, gelblich weiß, bisweilen orangerot, grün; fettglänzend, durchscheinend, spröde. Zeigt mitunter geringe Spaltbarkeit. Regulär und wahrscheinlich auch rhombisch. D. 4.09 LINDGREN.

	KÜHN (*Ann.* **34**, (1840) 211). I.	II.	IGELSTRÖM (1884).
CaO	23.22	20.96	25.25
MgO	15.68	15.61	16.95
MnO	2.13	4.26	
As_2O_5	58.51	56.46	57.80
H_2O	0.30	2.95	
$(Ca,Mg,Mn)_3(AsO_4)_2$	99.84	100.24	

Feuerroter Berzeliit von Långban: 52.90 % As_2O_5; 0.24 % V_2O_5; 21.41 % MnO; 18.34 % CaO; 0.72 % MgO; 0.38 % FeO; 5.05 % Na_2O; 0.09 % K_2O; 0.4 % H_2O. SJÖGREN u. MAUZELIUS (*Bull. of the Geologic. Inst. of Ups.* **1895**, 2, 119). Vgl. auch IGELSTRÖM (*Z. Kryst.* **10**, (1885) 516), *Rammelsberg, Mineralchemie*, 1. u. 2. Ergänzungsheft.

Der *Pyrrhoarsenit* ist ein manganreicher Berzeliit. IGELSTRÖM (*Z. Kryst.* **23**, (1894) 890), *Rammelsberg, Mineralchemie*, 2. Ergänzungsheft 1895, S. 149.

C. *Basische, Magnesium- und Calcium-haltige Manganoarsenate.* — Der in roten Körnern auftretende *Rhodoarsenian* ist ein sehr basisches Magnesium-Calcium-Manganoarsenat. — Gef.: 12.17 % As_2O_5; 49.28 % MnO; 5.37 % MgO; 21.53 % CaO; 11.63 % H_2O. IGELSTRÖM (*Z. Kryst.* **22**, (1894) 469). — Es gehören ferner hierher der *Chondroarsenit*, $(Mn,Ca,Mg)(MnOH)_4(AsO_4)_2,{}^1/_2H_2O$. IGELSTRÖM (1865) und der *Xanthoarsenit*, $(Mn,Mg,Fe,Ca)(MnOH)_4(AsO_4)_2,3H_2O$. Der Chondroarsenit besteht aus: 33.50 % As_2O_5; 51.59 % MnO; 4.86 % CaO; 2.05 % MgO; 7.85 % H_2O. IGELSTRÖM (1865). — Der Xanthoarsenit aus 33.26 % As_2O_5; 46.71 % MnO; 6.08 % MgO; 1.93 % CaO; 12.02 % H_2O. IGELSTRÖM (*Z. Kryst.* **10**, (1885) 518).

D. *Manganomanganialuminiumarsenate.* — Solche sind der *Synadelphit*, $(Mn,Al)2AsO_4.5Mn(OH)_2$ und der *Diadelphit* (Hämatolith), $(Al,Mn)AsO_4.4Mn(OH)_2$. Ersterer bildet schwarzbraune bis schwarze Kristalle des monoklinen Systems. a : b : c = 0.8581 : 1 : 0.9192;

$\beta = 90^\circ 0'$. Beobachtete Formen: a {100}, e $\{\bar{1}02\}$, i {102}, o {120}, n {230}, d $\{\bar{1}11\}$, f {111}, g {786}, h $\{\bar{7}86\}$. (111) : $(1\bar{1}1)$ = *64°12'; (111) : $(11\bar{1})$ = *70°39'; (111) : $(\bar{1}11)$ = *76°31'. Sjögren. D. 3.46 bis 3.50. — Gef.: 29.31 % As_2O_5; 6.16 % Al_2O_3; 11.79 % Mn_2O_3; 35.71 % MnO; 1.23 % Fe_2O_3; 3.76 % CaO; 2.19 % MgO; 11.39 % H_2O. — Der *Diadelphit* kommt in kleinen, rhomboedrischen, braunroten bis granatroten Kristallen vor; er ist leicht basisch spaltbar. a : c = 1 : 0.8885. Beobachtete Formen: r {100} vorherschend; c {111}, s $\{11\bar{1}\}$. $(\bar{1}11)$: (100) = *45°44'; (100) : (010) = 76°39'. D. 3.30 bis 3.40. — Gef. 21.55 % As_2O_5; 6.39 % Al_2O_3; 1.01 % Fe_2O_3; 46.86 % MnO; 9.66 % CaO; 6.66 % MgO; 13.93 % H_2O. Sjögren (*Z. Kryst.* 10, 113; *J. B.* 1885, 2283).

VIII. Arsen, Mangan und Molybdän. A. *Manganoarsenosomolybdat.* $2MnO,3As_2O_3,6MoO_3,6H_2O$. — Vgl. III, 2, 599. — Scheidet sich aus einer Lsg. des gummiartigen NH_4-Salzes (III, 2, 608) auf Zusatz von $MnSO_4$ beim Kochen aus. — Schöne, hellorange gefärbte, oktaedrische Kristalle; unl. in Wasser. Gibbs (*Ann. Chem. J.* 7, (1885) 317).

			Gibbs.
2MnO	142	8.31	8.28
$3As_2O_3$	594	34.78	34.41
$6MoO_3$	864	50.59	
$6H_2O$	108	6.32	6.73
$2MnO,3As_2O_3,6MoO_3,6H_2O$	1708	100.00	

B. *Manganarsenmolybdate.* — a) $MnO,As_2O_5,6MoO_3,13H_2O$. — Vgl. III, 2, 601 u. 603. — Farblose, bis 10 mm lange Kristalle des monoklinen Systems. a : b : c = 1.12242 : 1 : 1.03199; $\beta = 119^\circ 54'$. Beobachtete Formen: a {100}, b {010}, c {001}, e $\{\bar{1}01\}$, m {110}, w $\{\bar{1}11\}$. (100) : (001) = *60°6'; (001) : $(\bar{1}01)$ = *56°48'; (100) : (110) = *45°47'. Scheibe, Pufahl (*Dissertation, Leipzig* 1888; *Ber.* 17, (1884) 217).

b) $3MnO,As_2O_5,18MoO_3,36H_2O$. — Feine leicht verwitternde Nadeln von triklinem Habitus, isomorph mit dem Mg und Cd-Salz. Vgl. III, 2, 607 u. 624. Pufahl.

IX. Manganvanadinarsenat. $2MnO,2V_2O_5,3As_2O_5,xH_2O$. — Vgl. III, 2, 628. — Wird nach 1) der Bildungsweisen auf S. 628 dargestellt. — Kleine, purpurrote Kristalle des rhombischen Systems. Es wurden beobachtet: {110}, {100}, {101}, {001}. Die Kristalle sind tafelförmig nach {001}. Sie verwittern augenblicklich an der Luft. Es konnten daher weder Winkelmessungen noch Wasserbestimmungen ausgeführt werden. — Die Analyse ergab: MnO : V_2O_5 : As_2O_5 = 2.06 : 2 : 2.94. Fernandez (*Ber.* 17, (1884) 1632; *Dissertation, Halle* 1886).

Fritz Ephraim.

ANTIMON.

Aeltere grundlegende Arbeiten über das Antimon und seine Verbindungen:

BERGMAN. *De antimonialibus sulfuratis, Opusc.* **3**, (1780) 164.
THÉNARD. *Ann. Chim.* **32**, (1800) 257.
PROUST. *Gehl.* **5**, 543; *Gilb.* **25**, (1807) 186.
BERZELIUS. Oxyde des Antimons. *Schw.* **6**, (1812) 144; **22**, (1818) 69. — Schwefelantimon. *Schw.* **34**, (1822) 58; *Pogg.* **20**, (1830) 365; **37**, (1836) 163. — Antimonfluorid. *Pogg.* **1**, (1824) 34 und 200.
BERTHIER. Antimon und Schwefelantimon. *Ann. Chim. Phys.* **22**, (1823) 239; **25**, (1824) 379.
H. ROSE. Verbindungen des Antimons mit Chlor und Schwefel. *Pogg.* **3**, (1824) 41.
VAUQUELIN. Antimonkalium. *Schw.* **21**, (1817) 219.
SÉRULLAS. Antimonkalium-Natrium. *Ann. Chim. Phys.* **18**, (1821) 217; **21**, (1822) 198; *Ausz. Kastn. Arch.* **1**, 113.
PAGENSTECHER. Sulfantimonate. *Repert.* **14**, 212.
RAMMELSBERG. Sulfantimonate. *Pogg.* **52**, (1841) 193.
MITSCHERLICH. *J. prakt. Chem.* **19**, (1840) 455.
CAPITAINE. *J. Pharm.* **25**, (1839) 516; *J. prakt. Chem.* **18**, (1839) 449.
LIEBIG. *Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie*, **1**, 414.
POGGIALE. *Compt. rend.* **20**, (1845) 1178; auch *Ann.* **56**, (1845) 243.
FRÉMY. *Ann. Chim. Phys.* [3] **33**, (1851) 404; *J. prakt. Chem.* **45**, (1848) 209.

Synonyma: Spießglanz, Spießglas, Spießglanzkönig, Antimonium, Stibium.

Uebersicht: A. *Geschichte*, S. 643. — B. *Vorkommen*, S. 644. — C. *Darstellung*, S. 645. — D. *Physikalische Eigenschaften*, S. 651. — E. *Chemisches Verhalten*, S. 658. — F. *Atom- u. Molekulargewicht*, S. 661. — G. *Allgemeines über die Verbindungen des Antimons.* a) Wertigkeit und Verbindungsformen, S. 662. — b) Spektrum, S. 663. — c) Physiologisches bzw. pharmakologisches Verhalten der Sb-Verbindungen, S. 663. — H. *Nachweis, Bestimmung und Trennung des Sb*, S. 664. — J. *Verwendung des Sb und der Sb-Verbindungen*, S. 667.

A. Geschichte. — Das metallische Antimon, ebenso auch einige Verbb. desselben, scheinen schon im Altertum bekannt gewesen zu sein. Schmuckgeräte aus Sb wurden bei Ausgrabungen im Kaukasus (Redkin-Lagen) gefunden, ein Bruchstück eines Metallgefässes aus Sb in Südbabylonien. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **12**, (1887) 134) untersuchte ein solches Bruchstück aus den Ausgrabungen von Cello, einem Orte, der seit der Zeit der Parther unbesiedelt geblieben war, und fand darin außer Sb nur Spuren von Fe, jedoch kein Cu, Pb, Bi oder Zn. Vorhistorische Cu-Legierungen enthalten nicht selten Sb, so die in der Provinz Westpreußen gefundenen bis zu 3.87 %, wohl infolge ihrer Gewinnung aus ungarischen Fahlerzen. HELM. Das natürlich vorkommende Antimonsulfid wurde als Cosmeticum benutzt; Dioscorides nennt es *στίμμι*, Plinius: Stibium. Auch im alten Testament wird es mehrfach erwähnt, so im zweiten Buch der Könige. (In altägyptischen Augenschminken wurde übrigens nur ganz selten Antimonsulfid, meistens PbS gefunden. FISCHER (*Arch. Pharm.* [3] 230, (1892) 9). — Dem Namen Antimonium begegnet man zuerst in den lateinischen Uebersetzungen GEBERS. — Eine Vorschrift zur Bereitung von Sb-Cu-Legierungen findet sich im liber sacerdotum aus der Zeit der Kreuzzüge. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **30**, (1894) 285). — Eine genaue Beschreibung der Darst. des Sb und vieler seiner Verbb. gibt zuerst BASILIUS VALENTINUS gegen Ende des 15. Jahrhunderts in seinem „Triumphwagen des Antimonii“, wo das Antimonsulfid auch als Spießglas bezeichnet

wird. Das Sb gehörte damals zu den am besten untersuchten Elementen, ein Vorzug, den es hauptsächlich der ausgedehnten medizinischen — häufig mißbräuchlichen — Verwendung seiner Präparate verdankte. Diese dauerte bis gegen Ende des 18. Jahrhunderts. Kopp (*Geschichte der Chemie* **4**, 99 ff.). — Durch Proust und besonders durch Berzelius wurden die Oxydationsstufen des Sb ermittelt. Der Antimonwasserstoff wurde fast gleichzeitig von L. Thompson und Pfaff entdeckt. — Weiteres über die Geschichte der einzelnen Verbb. vgl. bei diesen.

B. Vorkommen. — a) *In Mineralien.* — 1. *Gediegen.* — Ziemlich selten, meist in geringer Menge, bei Andreasberg, Przibram, Sala, Allemont, in South Ham in Ost-Canada, in Neu-Braunschweig, G. F. Kunz (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **30**, 275; *J. B.* **1886**, **2222**), in Huasco (Chili), in Scottie Creek, (Britisch Columbien), Hoffmann (*Z. Kryst.* **41**, **406**; *C.-B.* **1906**, I, 266). In größerer Menge in Queensland, Mc. Ivor (*Chem. N.* **57**, (1888) **64**).

2. *Als Oxyd.* — Als Sb_2O_3 den Senarmontit bzw. die Antimonblüte (Weißspiesglanzerz, Valentinit) bildend; als Sb_2O_4 Antimonocker (Cervantit) genannt.

3. *In Form von Salzen des Sb_2O_3, Sb_2O_4 und des Sb_2O_5.* — Als Romeit, $Ca(SbO_3)_2$, als Calciumantimonat, $Ca_3Sb_4O_{13}$, Rumpf u. Ullick (*Ber. Wien. Akad.* **61**, **365**; *Jahrb. Miner.* **1870**, 355; *J. B.* **1870**, **1271**), als Thrombolit, $Cu_3(SbO_3)_2,6H_2O$; als Rivotit, einem CO_2-haltigen Kupferantimonat; als Corongit, einem Pb-Ag-Antimonit; als Partzit, einem Cu-Pb-Ag-Antimonit; als Monimolith, $(Pb,Fe,Mn)_3(SbO_4)_2$; als Blindheimit (Bleiniere), $Pb_3Sb_4O_{13},nH_2O$; als Atopit, $(Ca,Na_2,Fe,Mn)_2Sb_2O_7$; als Manganostibiit, $Mn_2(Mn_3O_7)((Sb,As)O_4)_2$; als Hämatostibiit, $(Mn,Fe)_2((Mn,Fe)_3O_7)(SbO_4)_2$; als Barcenit, einem Hg-Ca-Antimonat; als Hg-Cu-Antimonat, Domeyko (*Compt. rend.* **35**, 50; *J. B.* **1852**, 887); als Nadorit, $PbSbO_2Cl$.

4. *Als Sulfid oder Oxysulfid.* — Antimonglanz (Antimonit), Sb_2S_3 ist das wichtigste Antimonerz; Rotspießglanzerz, (Antimonblende, Pyrostibiit) besteht aus Sb_2OS_2.

5. *In Form von Sulfosalzen.* — *Mit Ag* als dunkles Rotgültigerz (Pyrargyrit, Antimonsilberblende) und als Feuerblende (Pyrostilpnit), Ag_3SbS_3; als Miargyrit (Silberantimonglanz) $AgSbS_2$; Melanglanz (Stephanit, Sprödglaserz), $Ag_{10}Sb_2S_8$; Polyargyrit $Ag_{24}Sb_2S_{15}$. — *Mit Cu* als Kupferantimonglanz (Wolfsbergit), $Cu_2Sb_2S_4$; Guejarit, $Cu_2Sb_4S_7$; Famatinit, Cu_3SbS_4. — *Mit Cu und Ag* als Polybasit $(Ag,Cu)_{16}(Sb,As)_2S_{11}$. — *Mit Pb* als Zinkenit (Bleiantimonglanz) $PbSb_2S_4$; Boulangerit, $Pb_3Sb_2S_6$; Jamesonit, $Pb_2Sb_2S_5$; Domingit, $Pb_3Sb_4S_9$; Semseyit, $Pb_7Sb_6S_{16}$; Plagionit, $Pb_5Sb_8S_{17}$; Meneghinit, $Pb_4Sb_2S_7$; Geokronit, $Pb_5Sb_2S_8$; Kilbrickenit, $Pb_6Sb_2S_9$; Epiboulangerit, $Pb_3Sb_2S_8$. — *Mit Pb und Ag* als Diaphorit und Freieslebenit (Schilfglaserz), $(Pb,Ag_2)Sb_4S_{11}$; Brogniartit, $(Ag_2,Pb)Sb_2S_5$. — *Mit Pb und Cu* als Bournonit, $PbCuSbS_3$. — *Mit Fe* als Berthierit. $FeSb_2S_4$. — *Mit Fe, Ag und Cu* als Stylotyp, $Fe(Cu_2,Ag_2)_2Sb_2S_3$; — *Mit Fe, Ag. Pb, Cu und Mn* als Dürrfeldtit; — *Mit Hg* als Livingstonit, $Hg_2Sb_8S_{13}$. — *Mit Cu, Fe, Zn, ev. Ag, Hg, Co, Ni* als Fahlerz, Zusammens. vgl. Groth (*Tabellar. Uebers. d. Mineralien, Braunschweig*, **1889**, S. 32 f.). — *Mit Sn, Pb, Fe und Zn* als Plumbostannit.

6. *In Verbindung mit Metallen.* — Als Breithauptit, NiSb; als Arsenantimonnickel (Arit), Ni(As,Sb); als Antimonsilber (Discrasit) Ag_3Sb (?); als Antimonkupfer.

7. *In Mineralien der Eisenkiesgruppe.* — Als Antimonnickelkies (Ullmannit) NiSbS; als Korynit, (Ni,Fe)(As,Sb)S; Wolfachit, $(Ni,Fe)(As,S,Sb)_2$; Sperrylith, $(Pt,Rh)(As,Sb)_2$.

8. *In Silicaten.* — Der Antimonhypochlorit von Bräunsdorf, Frenzel (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, (1871) 355), ist ein Sb-Fe-Silikat; der Långbanit hat annähernd die Zus. $(Mn,Fe)_{22}Si_4Sb_2O_{35}$, Rammelsberg (*Mineralchem.* 2. Erg.-Heft **1895**).

9. *In verschiedenen anderen Mineralien usw.* (meist als Beimengung). — Der Stibiotantalit von Westaustralien ist tantal- und niobsaures Antimontrioxyd; Goyder (*J. Chem. Soc.* **63**, 1076; *C.-B.* **1893**, II, 723); der Nagyagit (Blättererz) besitzt annähernd die Zus. $Au_2Pb_{14}Sb_3(S,Te)_{24}$, Sipöcz (*Tschermack's Min. Mitt.* [2] **7**, 277; *Z. Kryst.* **11**, 213; *J. B.* **1886**, 2228); auch in einigen andere Te-Mineralien findet sich Sb, so im Schrifterz, im Weisstellur, Rammelsberg (*Mineralchem.* 2. Aufl. S. 20 f.), im Krennerit, Sipöcz. Sb vertritt zuweilen in As-Mineralien einen kleinen Teil des As, während dies dafür in Sb-Mineralien einzutreten vermag; so findet man Sb in einigen Varietäten des gediegenen As, des Leukopyrits, des Arsenkieses von Meymac, Carnot (*Compt. rend.* **79**, 479; *J. B.* **1874**, 1235), von Ungarn, Schmid (*Z. Kryst.* **11**, 268; *J. B.* **1886**, 2228), von Goldkronach, Hilger (*N. Jahrb. Miner.* **1899**, 1, 99); des Arsennickels, Sipöcz, des Arsennickelkieses, des Eisenkieses in Kohlengegenden Großbritanniens, Campbell (*Phil. Mag.* [4] **20**, 304; *J. B.* **1860**, 170); von Clausthal, Hampe (*Chem. Ztg.* **1893**, 66), des Speiskobalts, des Kobaltglanzes, des Löllingits, Sandberger (*J. prakt. Chem.* [2] **1**, 230; *Chem. N.* **21**, 251; *J. B.* **1870**, 1271), des Proustits, Jordanits von Nagyag, Tschermak (*Min. Mitt.* **1873**, 215; *Jahrb. Miner.* **1874**, 188; *J. B.* **1874**, 1239), des Arsenfahlerzes, des Enargits, des Arseneisensinters, des Pyrrhoarsenits, Synadelphits. — Sb wurde ferner in folgenden Sulfiden nachgewiesen: in der Zinkblende von Raibl, Rammelsberg (*Mineralchem.* 2. Aufl. S. 63); von Ungarn, Sipöcz (*Tschermack's Min. Mitt.* [2] 7, 285; *Z. Kryst.* ., 216; *J. B.* **1886**, 2230); von Mies in Böhmen, Becke (*Tschermack's Min. Mitt.* **14**, 278; *J. B.* **1894**, II, 1056); vom Oberharz, Hampe (*Chem. Ztg.* **1893**, 66); im Bleiglanz von Wies-

loch, Sandberger (*Jahrb. Miner.* **1864**, 222); von Toskana; von Clausthal (1/4 bis 1/2 %), Hampe (*Chem. Ztg.* **1893**, 66); von La Paz, Forbes u. Kroeber (*Phil. Mag.* [4] **29**, 9; *J. B.* **1865**, 867); im Wismutglanz von Meymac, Carnot (*Compt. rend.* **79**, 303; *J. B.* **1874**, 1236); im Kupferkies von Clausthal, Hampe. Außerdem in folgenden Mineralien: im Wittichenit; im Argyrodit, Winkler (*Ber.* **19**, (1886) 210); in einem Spinell in Calabrien, Mauro (*Gazz. chim. ital.* **9**, 70; *Z. Kryst.* **4**, 388; *J. B.* **1878**, 1188), im Rubellan von Schima, Sandberger (*Jahrb. Miner.* **1878**, 291; *J. B.* **1878**, 1281); im Basalt vom Kaiserstuhl, (0,03 g Sb in 1 Kilo), Daubrée; in einem Braunstein unbekannter Herkunft, Reinsch (*J. prakt. Chem.* [2] **22**, (1880) 111); in verschiedenen Steinkohlen, Daubrée (*Ann. Min.* [4] **19**, 669; *J. B.* **1851**, 353).

Schließlich wurde Sb gefunden im Sande einiger Flüsse von Großbritannien und Irland, Campbell (*Phil. Mag.* [4] **20**, 304; *J. B.* **1860**, 170), und im Meerwasser, Daubrée (5. Aufl. dieses Werkes).

b) *In Wässern.* — Meist nur spurenweise, selten in wägbaren Mengen findet sich Sb in mehreren Mineralwässern bzw. den aus ihnen abgesetzten Ockern. — Antimonhaltige Mineralwässer und Ocker (alphabetisch): Ain-el-Bebbuch (Constantine). Aus dem giftigen Thermalwasser soll sich der dort vorkommende Senarmontit abgesetzt haben. Senarmont (*Ann. Chim. Phys.* [3] **31**, 504; *J. B.* **1851**, 762). — Alexisbad. Der Ocker der Badequelle enthält Spuren von Sb, der der Trinkquelle ist frei davon, Bley (*Arch. Pharm.* [2] **82**, (1855) 129). — Thermen von Bormio. Der Absatz der Augenquelle enthält 1.27 % Sb_2O_5. v. Gümbel (*Ber. bayr. Akad.* **1891**, 79; *C.-B.* **1891**, 2, 567). — Driburg. Der Ocker der Trinkquelle enthält 0.009 % Sb_2O_3, der der Herster Quelle 0.007 % Sb_2O_3. Fresenius (*J. prakt. Chem.* **98**, (1866) 321). — Flinsberg (Schlesien). Spuren im W. und Ocker des Oberbrunnens. Poleck (*Ber.* **12**, (1879) 1905). — Homburg vor der Höhe. Spuren im W. des Kaiserbrunnens, Ludwigsbrunnens, Stahlbrunnens und der Elisabethenquelle. Fresenius (*J. prakt. Chem.* **90**, (1863) 36; **92**, (1864) 456; [2] **7**, (1873) 20). — Jasper County (Missouri). Das W. einer Bleigrube enthielt 0.021 bis 0.022 g Sb_2O_3 in 10 l Wasser. Williams (*Am. Chemist.* **7**, 246; *J. B.* **1877**, 1389). — Karlsbad. Spuren im W. und Sprudelstein der Thermen. Ludwig u. Mauthner (*Min. petr. Mitt.* [2] **2**, 269; *J. B.* **1880**, 1524); Göttl (*Oesterr. Z. Pharm.* **1853**, 253; *J. B.* **1853**, 711; *Pharm. Viertelj.* **5**, 161; *J. B.* **1856**, 772). — Kissingen. In der Schönbornsquelle Spuren. v. Gorup-Besanez (*J. prakt. Chem.* [2] **17**, (1878) 371). — Liebenstein (Thüringen). Der Ocker des Eisensäuerlings enthält 0.011 % Sb_2O_3. Reichardt (*Arch. Pharm.* [2] **98**, 257; *J. B.* **1859**, 834). — Niederselters. Spuren im Ocker. Fresenius (*J. prakt. Chem.* **103**, 425; *J. B.* **1867**, 1034). — Pyrmont. Spuren im Ocker der Badequelle, Trinkquelle und Helenenquelle. Fresenius (*J. prakt. Chem.* **95**, (1865) 151). — Rippoldsau. In den Quellen. Will (5. Aufl. d. B.). — Rockbridge County, (Virginia). Spuren in den Alaunquellen. Hardin (*Am. Chemist.* **4**, 427; *J. B.* **1874**, 1336). — Saint Nectaire le-Haut (Puy de Dome). Spuren im W. der Felsenquelle. Garrigou (*Compt. rend.* **84**, 963; *J. B.* **1877**, 1387). — Schupfheim (Kanton Luzern). In der Mineralquelle. Baur (5. Aufl. d. B.). — Teinach. Im W. und Sinter der Tintenquelle, Spuren. Fehling (*Württ. naturw. Jahresb.* **16**, 129; *J. B.* **1860**, 834). — Warmbrunn (Schlesien). Spuren in den Thermen. Poleck (*Chem. Analysen schlesischer Mineralqu.* 4. Forts., Breslau **1885**; *J. B.* **1885**, 2316). — Wiesbaden. Im Absatz des Kochbrunnens. Walchner, Will u. Fresenius (5. Aufl. d. B.).

c) *In Handelsprodukten.* — Infolge des Sb-Gehaltes vieler Erze findet sich Sb in mehreren Metallen des Handels, so im Zn, Sn, Pb, Cu, vgl. bei diesen und Hampe (*Z. anal. Chem.* **13**, (1874) 176), auch im elektrolytischen Cu, Hampe (*Z. anal. Chem.* **32**, (1893) 85); im Eisen, Ledebur (*St. u. Eisen*, **1884**, 634); im Ni, vgl. dieses, im Bi, vgl. dieses. — Poleck (*Arch. Pharm.* [3] **25**, (1887) 190) beobachtete Sb in einer Probe von Phosphor.

C. Darstellung. — Zur Gewinnung von Sb dient hauptsächlich der Antimonglanz, außerdem die in Constantine und auf Borneo in größerer Menge vorkommende Antimonblüte, das Rotspießglanzerz von Corsica, sowie in Ungarn der Berthierit. — Von Hüttenprodukten kommen in Betracht: antimonreiche Speisen von der Fahlerzverarbeitung, sowie gewisse antimonreiche Abstriche, welche beim Abtreiben und Raffinieren des Bleies erhalten werden.

Uebersicht: a) *Aeltere Verfahren*, S. 646. — b) *Neuere, im Grossbetriebe verwendbare Verfahren.* α) Aus Antimonglanz, durch Reduktion mit Eisen, S. 646. — β) Aus Antimonglanz durch Röstung und Reduktion des Oxydes; auch aus oxydischen Erzen, S. 647. — γ) Verschiedene andere, trockene Methoden, S. 648. — δ) Auf nassem Wege aus Antimonglanz, S. 648. — ε) Aus Fahlerzen usw., S. 648. — ζ) Aus Bleiabstrichen, S. 648. — η) Aus Fahlerzspeisen, S. 649. — ϑ) Auf elektrolytischem Wege, S. 649. — c) *Raffination.* α) Reinigung von Beimengungen im allgemeinen, S. 649. — β) Reinigung [illegible] S. 650. — γ) Prüfung auf Reinheit, S. 651.

a) *Aeltere Verfahren, im Grossbetriebe wohl nicht mehr verwandt.* — 1. Man röstet gepulverten Antimonglanz, im kleinen auf einem Röstscherben, im großen im Flammofen, bei gelindem Feuer, das allmählich verstärkt wird, ohne daß Schmelzung eintreten soll unter beständigem Umrühren; zur Vermeidung des Zusammensinterns kann man $^1/_2$ T Kohlenstaub hinzufügen. Hierbei entweicht der S als SO_2 und es hinterbleibt ein Gemenge von Sb_2O_3 mit wenig (ca. $^1/_8$, Geiger u. Reimann (*Mag. Pharm.* 17, 136)) Sb_2O_5 und sehr geringen Mengen unzersetzt gebliebenem Sb_2S_3 (*Calx Antimonii grisea* oder *Cinis Antimonii*). Das Röstgut wird mit $^1/_2$ T. Weinstein oder mit 1 T. Kohle und $^1/_2$ T. K_2CO_3, oder auch mit Kohlepulver, das mit einer Na_2CO_3-Lsg. getränkt ist, im bedeckten Tiegel bei schwacher Glühhitze geschmolzen, und schließlich in einen erwärmten, mit Talg überzogenen, gelinde zu klopfenden „Gießpuckel" ausgegossen, in welchem das Metall unter der Schlacke erstarrt. Diese Schlacke enthält Alkalikarbonat, Alkalisulfantimonit und Kohle. — 2. Man erhitzt 8 T. Antimonsulfid mit 6 T. Weinstein in einem Tiegel fast zum Glühen und fügt dann noch 2 bis 3 T. KNO_3 hinzu, bis die M. vollständig flüssig geworden ist. Auch kann man das Gemenge von 8 T. Sb_2S_3, 6 T. Weinstein und 3 T. KNO_3 in einen im Ofen befindlichen, glühenden Tiegel eintragen und kurze Zeit bis zur Dünnflüssigkeit erhitzen. Dieser Vorgang beruht auf der Reduktion des K_2O durch die Kohle und weiterhin auf der Reduktion des Sb_2S_3 durch das K zu Sb, etwa nach: $5Sb_2S_3 + 6K_2O + 6C = 3K_4Sb_2S_5 + 4Sb + 6CO$; demgemäß werden nur 29.15% des Sb als Metall erhalten, was mit der Erfahrung (27%) übereinstimmt. Läßt man aber den Zusatz von KNO_3 fort, so erhält man nach Liebig aus 100 T. Sb_2S_3 45 T. Sb. — 3. Acht T. Sb_2S_3 werden mit 8 T. wasserfreiem Na_2CO_3 und 1 T. Kohle in einem irdenen Tiegel unter Umrühren mit einem Holzstab geschmolzen, bis die M. ruhig fließt und hierauf ausgegossen. Ausbeute: 71%. Duflos (*N. Br. Arch.* 36, (1843) 277; 38, (1844) 158). Es sind hierbei auf 1 Mol. Sb_2S_3 etwas mehr als 3 Mol. Na_2CO_3 und genügend Kohle zu verwenden, um das zur Entziehung sämtlichen Schwefels notwendige Na freizumachen: $Sb_2S_3 + 3Na_2CO_3 + 3C = 2Sb + 3Na_2S + 3CO_2 + 3CO$. Man muß lange schmelzen, wobei die Masse leicht übersteigt und auch Sb verbrennt; man erhält nur 66% Sb, mit den Metallen verunreinigt, welche das Sb_2S_3 enthielt. Liebig (*Mag. Pharm.* 35, 120). — 4. Man erhitzt Sb_2S_3 in einem sehr gut bedeckten Tiegel mit höchstens 45% Eisenfeile oder Eisennägeln bis zum heftigsten Glühen und läßt erkalten. Das Fe entzieht dem Sb_2S_3 den S schon bei schwacher Glühhitze; die hohe Temp. ist notwendig, um das FeS zu schmelzen, wobei jedoch Sb verbrennen kann, falls der Tiegel nicht gut bedeckt ist. Zusatz von Na_2CO_3 oder K_2CO_3 erleichtert die Schmelzung, weil hierdurch Sulfoferrite entstehen, die leichter schmelzen, als FeS. Man fügt z. B. zu 100 T. Sb_2S_3 und 33 T. Fe, wenn der Tiegelinhalt heftig glüht, 22 T. KNO_3; oder zu 100 T. Sb_2S_3 und 47 T. Fe 6 T. KNO_3; oder man schmilzt ein Gemenge von 100 T. Sb_2S_3 und 42 T. Fe mit 10 bis 50 T. K_2CO_3 und 2 bis 5 T. Kohle; am vorteilhaftesten fand Berthier (*Ann. Chim. Phys.* [2] 25, (1824) 379) 100 T. Sb_2S_3, 55 bis 60 T. Hammerschlag, 45 T. K_2CO_3 und 10 T. Kohle, wobei 69 T. Sb erhalten werden. Liebig (*Mag. Pharm.* 35, 120) gibt dieser Methode den Vorzug, doch liefert auch sie aus Pb-haltigem Sb_2S_3 ein bleihaltiges Sb. Liebig (*Ann.* 22, (1837) 62). — 100 T. Sb_2S_3, 42 T. Fe, 10 T. Na_2SO_4 und $2^1/_2$ T. Kohle liefern 60 bis 64 T. Antimon. Liebig (*Handwörterbuch*). — Die nach 2) erhaltene Schlacke liefert beim Schmelzen mit Fe noch ziemlich viel Sb. — 5. Man schmilzt 1 T. Sb_2S_3 mit 2 T. wasserfreiem $K_4Fe(CN)_6$ unter einer Decke von KCN. Hierbei entsteht ein Regulus von 72% des Gewichts, der etwa 3% Fe enthält. Levol (*Dingl.* 140, (1856) 366).

Das nach 1), 2) und 3) erhaltene Sb, der „*Regulus Antimonii simplex s. vulgaris*", welcher, im „Gießpuckel" erstarrt, auf der oberen Fläche ein sternförmiges Gefüge zeigt, und deshalb „*Regulus Antimonii stellatus*" genannt wurde, kann S, K, Pb, Fe, Cu und As enthalten. Das nach 4) bereitete Sb, „*Regulus Antimonii martialis*", enthält viel Fe, besonders wenn dies im Ueberschuß angewandt wurde.

b) *Neuere, im Grossbetriebe verwendbare Methoden.* α) *Aus Antimonglanz durch Reduktion mit Eisen.* 1. *Vorbearbeitung des Antimonglanzes.* — Derselbe wird auf vielen Werken zunächst aus der begleitenden, strengflüssigeren Gangart ausgeschmolzen, „gesaigert". Hierzu eignen sich nur ziemlich reiche Erze, wenn nicht die Saigerrückstände, welche bis zu 20% Sb enthalten, ihrerseits weiter verarbeitet werden können (vgl. Darst. 2). Helmacker (*Wagners Jahresb.* 1883, 207; *Berg.-hüttenm. Ztg.* 1883, 1, 44, 145, 172). Das ausgesaigerte Antimonsulfid heißt „Antimonium crudum". — Erze, welche über 90% Sb_2S_3 enthalten, heißen „Stufferze"; sie werden nicht gesaigert. Die „Saigererze" führen 45 bis 90% Sb_2S_3; die „Schmelzerze", ein Hand...nprod., enthalten 45 bis 90% Sb_2S_3, können aber wegen ihres kleineren Korn ...n. Die ärmeren Erze heißen „Wascherze". Hering (*Dingl.* 18 ..., 255).

2. *Ausführung des Ve* ... nglanz wird durch

Schmelzen mit Fe zersetzt unter Zufügung geeigneten Schlackenmaterials: „Niederschlagsarbeit". Hierbei werden nicht die für die B. von FeS berechneten Mengen Fe, 50 %, hinzugesetzt, sondern nur etwa 40 %, weil sich sonst das Sb nicht vom FeS trennt. Diese Trennung wird befördert durch Zusatz von NaCl, Na_2CO_3, Na_2SO_4, oder Na_2SO_4 und Kohle, welche mit dem FeS eine Schlacke bilden, welche leichter als dieses allein schmilzt und auch ein geringeres spez. Gew. als dasselbe besitzt. Vgl. „ältere Methoden", 4). Vorteilhaft verschmilzt man das Sb_2S_3 mit dem Fe nicht direkt, sondern läßt dieselben in einem Bade von schmelzflüssigem FeS aufeinander einwirken. Hierbei dient das FeS einerseits als Wärmespeicher, andererseits wird durch das Bedecken damit einer Verflüchtigung oder Oxydation des Sb vorgebeugt. COOKSON (*D. R.-P.* 148894 (1904); *C.-B.* **1904**, I, 559). — *Verfahren in England:* Tiegel, welche aus einer Mischung von Thon und Graphit gefertigt sind, werden mit je 19 Kilo Erz von etwa 52 % Gehalt an Sb und quarziger Gangart, 7.2 Kilo Schmiedeeisenabfällen (Weißblech), weniger gut Gußeisen, 1.8 Kilo NaCl und 0.5 Kilo Schaum von der zweiten Schmelzung (vgl. unten) beschickt und in einem kanalartigen Ofen zwei bis drei Stunden zum Schmelzen erhitzt. Der Inhalt wird alsdann in eine Form gegossen, und die Beschickung erneuert. Das langsam abgekühlte, von der Schlacke befreite Metall enthält 91.03 % Sb, 7.24 % Fe, 0.82 % Schwefel. Zur Entfernung der beiden letzteren wird es in denselben Tiegeln mit ausgesaigertem Sb_2S_3 unter Zusatz von NaCl umgeschmolzen (38 Kilo Rohmetall, 3 bis 4 Kilo Sb_2S_3, 1.8 Kilo NaCl). Die Schlacke wird nach vollendeter Schmelzung abgeschöpft, und dann zum ersten Schmelzprozeß verwendet. So dargestellt enthält das Sb noch 0.18 % Fe, 0.16 % Schwefel. Es wird zur weiteren Reinigung und zur Hervorrufung des Antimonsterns (vgl. 646, 651) mit dem „Antimonfluß" umgeschmolzen; dieser besteht aus einem geschmolzenen Gemenge von 3 T. K_2CO_3 und 2 T. gesaigertem Antimonglanz. Er wird erst zu dem Metall gegeben, wenn dasselbe geschmolzen ist (auf 30 Kilo Sb etwa 4 Kilo). Es wird einmal schnell umgerührt und das Metall hierauf, immer von der Schlacke umgeben, in die bereitstehenden Formen gegossen, wo es unter der Decke der Schlacke erstarrt. RODGER (*J. Soc. Chem. Ind.* **1892**, 16; *Wagners Jahresb.* **1892**, 267). — Auf anderen Werken wird die Niederschlagsarbeit in Flammöfen vorgenommen; dabei verflüchtigt sich jedoch ein Teil des Sb_2S_3.

β) Aus Antimonglanz durch Röstung und Reduktion des Oxydes; auch aus oxydischen Erzen. — Der Antimonglanz wird geröstet und das entstandene Sb_2O_4, die „*Antimonasche*", mit Kohle, unter Zuschlag von Soda oder Na_2SO_4 reduziert. Antimonsulfat bildet sich beim Rösten nicht. Beide Operationen werden entweder in Flammöfen vorgenommen oder man bewirkt auch die Reduktion in Tiegeln bzw. Schachtöfen. Das Rotspießglanzerz (Sb_2OS_2) von Korsika und Toskana in Bouc und Septèmes wird mit dem Antimonglanz geröstet. Ist das Sb_2S_3 nur teilweise geröstet, so wird durch Erhitzen des Gemenges von Sb_2O_4 und Sulfid kein Antimon erhalten, sondern es bildet sich das schön rote Antimonglas. HERING. In diesem Falle muß Eisen zugesetzt werden. Nach BRÜCKNER (*Monatsh.* **27**, 49; *C.-B.* **1906**, I b, 1142), kann man jedoch einen Teil des Sb_2S_3 zu Oxyd verrösten und dies mit einem weiteren Teil Sb_2S_3 erhitzen. — *Verfahren in Oberungarn:* Gesaigerter Antimonglanz wird in Muffelöfen totgeröstet, wobei 82 % Röstmehl erhalten werden. Dieses wird mit 10 % Kohlenklein und 3 bis 6 % Na_2SO_4 ganz langsam eingeschmolzen, die Schlacke abgezogen und auf das Metallbad die Sternschlacke gegeben, welche aus 50 % Antimonasche, 2 % Kohlenpulver, 20 % K_2CO_3 und 30 % Sb_2S_3 besteht. Das Metall wird nach dem Einschmelzen mit soviel Schlacke in Formen geschöpft, daß auf dem Regulus sich eine etwa 5 mm dicke Schicht befindet. Betragen die Verunreinigungen weniger als 4 %, so zeigt das erstarrte Material den Stern; ist dies nicht der Fall, so muß das Sb nochmals mit Sb_2S_3 umgeschmolzen und mit Sternschlacke behandelt werden. RÖSSNER (*Dingl.* **1862**, 449; auch WINCKLER (*Hofmanns Ber. über die Entw. der chem. Industrie*, III, **1**, 975 (1875). — Ueber das kanadische Flammöfen-Verfahren vgl. WENDT (*Berg.-hüttenm. Ztg.* **1874**, 237; *Wagners Jahresb.* **1874**, 188). — Schachtofenbetrieb findet in Bouc und Septèmes bei Marseille statt. — Beim Hohofenbetrieb in Banya (Ungarn) besteht die Möllerung aus gerösteten Saigerrückständen und gerösteter Erzschliche, ferner aus dem Flugstaub von der Röstarbeit und wenig rohen Saigerrückständen und dem Material zu einer leicht schmelzbaren Schlacke. Das Rohantimon wird in drei Sorten von 90.02, 73.80 und 65.04 % Sb getrennt; die Verunreinigungen bestehen im wesentlichen aus S und Fe. Die dritte Sorte, deren Menge 8 % beträgt, wird in den Hohofen zurückgegeben. Die beiden anderen werden in Flammöfen raffiniert und zwar durch Schmelzen mit einem Gemenge von Na_2SO_4, Holzkohle und rohem Erzschlich (hauptsächlich

Fe-haltigem Sb_2S_3). Schließlich wird noch die Sternschlacke angewendet. Der Regulus enthält an Verunreinigungen 0.33 % As, 0.052 % Fe, 0.72 % S, 0.006 % Ag. Rochata (*Chem. Ztg.* **1885**, 1825; *Wagners Jahresb.* **1886**, 218). — Arme Erze und Saigerrückstände werden in einem Gasflammenofen bei so hoher Temp. geröstet, daß die Antimonoxyde sich verflüchtigen. Sie werden in Bischofshofen in geeigneten Apparaten verdichtet und auf regulus stellatus verarbeitet. Hering (*D. R.-P.* 26101 (1892); *Wagners Jahresb.* **1884**, 236). — Verwertet man Sb-Erze durch Abrösten mit oxydierender Flamme, so bleibt ein Teil des Sb in dem Erze zurück. Behandelt man aber das Erz abwechselnd mit oxydierender und reduzierender Feuerung, so kann man alles Sb als Oxyd gewinnen, welches sich verflüchtigt und durch Einblasen von Wasserdampf und Abkühlen des Gemisches niedergeschlagen wird. Plews (*D. R.-P.* 140522 (1903); *C.-B.* **1903**, I, 1059). — *Oxydische Erze*, z. B. Sb_2O_3 und Sb_2O_4 von Borneo und Constantine werden entweder für sich mit Kohle und K_2CO_3, oder, wie in Bouc, zugleich mit geröstetem Sb_2S_3 reduziert.

γ) *Verschiedene andere trockene Methoden zur Verarbeitung von Antimonerzen.* — Geelmuyden (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1026) reduziert Spießglanz mit CaC_2; Tarugi (*Gazz. chim. ital.* **29**, (1899) 509) verwendet hierbei statt des Sb_2S_3 auch andere Sb-Verbb. Ueber die auch für Sb-Erze anwendbare Methode von Bachimont, vgl. Darst. von As, III, 2, 418.

δ) *Auf nassem Wege aus Antimonglanz.* — Hierfür kommen nur arme Erze oder Saigerrückstände in Betracht. Hering (*Dingl.* **286**, 287; *C.-B.* **1893**, I, 283). — 1. Aus der durch Eintragen der gepulverten Erze in heiße HCl von mindestens D. 1.06 erhaltenen Lsg. von $SbCl_3$ wird das Sb durch Fe oder Zn ausgefällt und dann, nachdem es gewaschen und getrocknet ist, unter einer Kohlenstaubdecke geschmolzen. Smith (*Bull. soc. chim.* [2] **16**, (1871) 389; *C.-B.* **1872**, 16). Hargreaves u. Robinson (*Engl. Pat.* 1584 vom 12. April 1881; Ref. *Ber.* **15**, (1882) 968). Bei diesem Verfahren ist die Entw. giftiger Gase sehr lästig. — Man fällt die Lsg. von $SbCl_3$ wohl auch mit W. oder mit H_2S. Hering. — 2. Man behandelt die gepulverten Erze mit Lsgg. von Alkali- oder Erdalkalisulfid und fällt aus der Sulfantimonitlsg. das Sb mit HCl. Simpson u. Parnell (*D. R.-P.* 33097 (1884); Ref. *Ber.* **18**, (1885) 724; *Dingl.* **258**, 168). Oder man kocht die gepulverten Erze mit CaS-Lsg., S und NaCl und verdampft zur Kristallisation. Das Natriumsulfantimonit wird geschmolzen, wobei sich ein Atom S verflüchtigt, und hierauf das Sb mit Fe niedergeschlagen. Kessler (*J. Pharm.* [3] **40**, 308; *J. B.* **1861**, 892); Lair (*Bull. soc. chim.* [1] **2**, (1861) 73).

ε) *Aus Fahlerzen usw.* — Fahlerze, überhaupt Sb-Erze, aus denen neben Sb noch andere Metalle gewonnen werden sollen, werden wohl auch chlorierend geröstet, d. h. die gerösteten oder ungerösteten Erze werden in einem Flammofen bei einer Temp. von 250 bis 400° der Einw. von HCl ausgesetzt. Dabei bleiben AgCl und $PbCl_2$ zurück, während sich $SbCl_3$ verflüchtigt. Seine Dämpfe werden in einer NaCl-Lsg. verdichtet und aus der Lsg. das Sb durch Fe niedergeschlagen. Lyte (*D. R.-P.* 22131 (1882); *Wagners Jahresber.* **1883**, 185). Bezügl. chlorierender Röstung vgl. auch das bereits oben zitierte Verfahren von Bachimont bei As, S. 418.

ζ) *Aus Bleiabstrichen.* — 1. Beim Abtreiben des Werkbleies behufs Gewinnung von Ag bildet sich zuerst eine schwarze M., erster Abstrich, dann eine dichte, grünlichbraune M., der mittlere Abstrich, und schließlich eine gelbe M. (Bleiglätte), der dritte Abstrich. Der mittlere Abstrich ist reich an Bleiantimonat; er wird in Flammöfen mit Kohle reduziert (gefrischt). Das Prod. ist Antimonblei oder Hartblei mit wechselndem Gehalt an Sb (14 bis 44 %); ist es zu arm an Sb, so wird es noch einmal abgetrieben und der nunmehr Sb-reichere Abstrich verfrischt. — Vgl. auch Plattner (*Berg.-hüttenm. Ztg.* **1883**, 417; *Wagners Jahresb.* **1883**, 179). Enthält das Hartblei über 36 % Sb, so kristallisiert aus der geschmolzenen Legierung zuweilen ein Teil des Sb in schönen Kristallen aus. (*Z. deutsch. geol. Ges.* **27**, 574). — 2. Beim Parkesprozeß verliert das Werkblei nur wenig des in ihm enthaltenen Sb, dagegen hat

es Zn aufgenommen. Man entfernt zuerst dieses als ZnO durch Einleiten von Wasserdampf bei Luftabschluß in das auf Kirschrotglut erhitzte Pb. Wird hierauf Wasserdampf bei Luftzutritt eingeleitet, so sammelt sich auf der Oberfläche des Metallbades eine dunkelfarbige M., ein Gemenge von Bleiantimonit und -antimonat. Sie wird abgestrichen und auf irgend eine Weise reduziert. Das so erhaltene Hartblei besitzt einen Sb-Gehalt von 13 bis 17%. SCHNABEL (*Z. Berg.-Hütt.-Salinenwes.* **28**, (1880) 262; *Wagners Jahresber.* **1880**, 105).

η) *Aus Fahlerzspeisen.* — Vgl. *Berg.-hüttenm. Ztg.* **1866**, 23, 80; **1868**, 49.

ϑ) *Auf elektrolytischem Wege.* — Zwecks Auslaugung von Antimonerzen für spätere Elektrolyse mischt man zunächst das Erz mit ungelöschtem Kalk in feiner Pulverisierung, und setzt dann ein Monosulfid oder Polysulfid von Ca oder Mg in einem Verhältnis zu, das sich nach dem Sb-Gehalt des Erzes richtet. Bei Zusatz von W. geht dann das Sb vollständig unter B. von Doppelsulfiden in Lösung. VAN DER PLOEG (*D. R.-P.* 138198 (1903); *J. B.* **1903**, 419; *C.-B.* **1903**, I, 270).

1. Die durch Behandlung der gepulverten Erze, Saigerrückstände, mit Lsg. von Alkalisulfid oder Polysulfid erhaltene Sulfantimonit- oder -antimonatlsg. dient als Elektrolyt; sie wird in die Kathodenabteilungen gebracht, welche durch Diaphragmen aus in Gelatine gekochter Asbestpappe von den Anodenabteilungen getrennt sind. An der aus Kupfer oder Sb bestehenden Kathode scheidet sich das Sb aus, und gleichzeitig wird die Sulfidlsg. regeneriert. Als Anode dienen Kohle oder Pt und als Anodenflüssigkeit entweder NaCl-Lsg. oder man läßt dort einen geeigneten Oxydationsvorgang sich abspielen. — Auch für schwefelreiche Steine oder Speisen eignet sich diese Methode. SIEMENS u. HALSKE (*D. R.-P.* 67973 (1892); *Wagners Jahresber.* **1893**, 351). BORCHERS (*Chem. Ztg.* **1887**, 1011; *Wagners Jahresber.* **1887**, 457) hatte schon früher Sulfantimonitlsgg. der Elektrolyse unterworfen, aber ohne Trennung der Kathodenabteilung, wodurch die Sulfidlauge hyposulfithaltig wurde. — 2. Nach dem Verf. von SIEMENS, vgl. bei As, S. 418. — 3. Sb_2S_3 und Ferrisalze reagieren nach: $Sb_2S_3 + 6FeCl_3 = 6FeCl_2 + 2SbCl_3 + 3S$; Zusatz von NaCl befördert diese Rk. Die Sb-Lsg. wird in den von der Anode getrennten Kathodenraum eingeführt, in den Anodenraum kommt Sb-freie $FeCl_2$-Lsg.; Anode und Kathode können aus Pb bestehen. Der Elektrolyt wird auf etwa 50° erwärmt. Während nun einerseits Sb ausgeschieden wird, wird andererseits die $FeCl_2$-Lsg. wieder oxydiert. Bei einer Stromdichte von 40 Amp. auf den Quadratmeter wird das Sb ziemlich fest, nicht schwammig, abgeschieden. KÖPP u. Co (*D. R.-P.* 66547 (1892); *Wagners Jahresber.* **1893**, 353). — 4. Aus dem bei der elektrolytischen Läuterung von Kupfer zurückbleibenden Schlamme wird das Sb aus $SbFl_3$-Lsgg. in einer Reinheit von ca. 99.5% niedergeschlagen. Zur Vermeidung der B. von $SbFl_3$ werden die Pb-Anoden durch eine Hülle von Baumwolle geschützt. BETTS (*Elektrochem. Z.* **13**, 25; *C.-B.* **1906**, II, 175).

c) *Raffination.* α) *Reinigung von Beimengungen im allgemeinen.* — Rohantimon enthält als hauptsächliche Verunreinigungen Fe, As, Cu, Pb und Schwefel. — 1. Man schmilzt das Rohantimon mit O-abgebenden Körpern, wie MnO_2, $KMnO_4$, Sb_2O_4, zur Oxydation der fremden Metalle, ev. zur Verflüchtigung der Oxydationsprodd. (As_2O_3); oder mit Chloriden, wie $MgCl_2$, zur Chlorierung und Vertreibung derselben; oder auch mit Antimonglas, einem geschmolzenen Gemenge von Antimonoxyd und -sulfid. Vgl. HELMHACKER (*Berg.-hüttenm.-Ztg.* **1883**, 1, 44, 145, 172; *Wagners Jahresber.* **1883**, 207). — 2. Man schmilzt 16 T. grob zerschlagenes Sb mit 1 T. Grauspießglanzerz und 2 T. wasserfreiem Na_2CO_3 im hessischen Tiegel eine Stunde lang, indem man das Hineinfallen von Kohle sorgfältig vermeidet, zerschlägt den Tiegel nach dem Erkalten, trennt die Schlacke sorgfältig vom Metall, zerstößt dieses dann wieder gröblich, schmilzt es abermals eine

Stunde mit $1^1/_2$ T. Na_2CO_3 und schließlich nach dem Erkalten und Zerschlagen des Tiegels noch ein drittes Mal mit 1 T. Na_2CO_3. Man erhält so 15 T. reines Sb. Liebig (*Ann.* **19**, (1836) 22). Die beigemengten Metalle werden auf diese Weise in Sulfide übergeführt, die mit Na_2S verbunden in die Schlacke gehen. Man nahm früher an, daß sich das Pb auf diese Weise nicht beseitigen lasse, doch ist dies nach Otto (*Graham-Otto*, 5. Aufl. II, 543) doch der Fall, wenn man für innige Mischung der geschmolzenen Körper sorgt. Das As geht z. T. als Natriumarsenat in die Schlacke. — Fällt Kohle in den Tiegel, so reduziert diese das gebildete Natriumarsenat zu As, welches dann wieder das Sb verunreinigen würde. Man kann daher auch keinen Graphittiegel anwenden, welcher Na reduzieren würde, welches sich dem Sb beimengen müßte. Anton (*Repert.* **59**, 240). Ist das Sb reich an Fe, so muß beim ersten Schmelzen eine größere Menge Sb_2S_3 zugesetzt werden, etwa auf 16 T. Sb, 4 T. Sb_2S_3 und 4 T. Na_2CO_3, und der Verlust an Sb ist hier größer; jedoch läßt sich das As nicht durch Na_2CO_3 ausziehen, solange nicht das Fe entfernt ist. Liebig (*Ann.* **22**, (1837) 58; *Handwörterb.* **1**, 416); vgl. auch Buchner (*Repert.* **58**, 267). Ist das zu reinigende Sb frei von Fe, so müssen 2% FeS zugesetzt werden; das FeS scheint mit dem As eine dem Arsenkies ähnliche Verb. einzugehen. Bensch (*Ann.* **63**, (1847) 273; *C.-B.* **1847**, 907). — Nach Schill (*Ann.* **104**, (1857) 223) fügt man während der dritten Schmelzung kleine Stückchen $NaNO_3$ hinzu und rührt mit einem irdenen Stabe um; es bildet sich wenig Natriumantimonat, das etwa vorhandenes As zu As_2O_5 oxydiert, welches als Na-Salz in die Schlacke geht. — Ist nur S vorhanden, so schmilzt man mit K_2CO_3; K, S und As werden durch Schmelzen mit $NaNO_3$, S, As, K und Fe (nach Berzelius) durch Schmelzen mit Sb_2O_3 entfernt. — 3. Man reduziert SbOCl, bzw. das daraus dargestellte Sb_2O_3 mit Kohle unter Zusatz von Alkali. Artus (*J. prakt. Chem.* **8**, (1836) 127). Nach Artus digeriert man 1 T. fein gepulverten Spießglanz mit 2 T. NaCl, 3 T. konz. H_2SO_4 und 2 T. W. acht Stunden lang, mischt die Flüssigkeit mit soviel W., als ohne bleibende Fällung möglich ist, filtriert, fällt durch mehr W. das Oxychlorid, wäscht dieses aus und schmilzt 100 T. desselben mit 80 T. wasserfreiem Na_2CO_3 und 20 T. Kohlenpulver 15 bis 20 Minuten lang; so werden 61 T. reines Sb erhalten. — Oder man stellt aus den Antimonoxychlorid mittels Na_2CO_3-Lsg. Sb_2O_3 dar und reduziert dieses im H-Strom. Popper (*Ann.* **233**, (1886) 154). Wittstein (*Ann.* **60**, (1846) 216) erhitzt ein Gemenge von Sb_2O_3 mit 12 T. Kohle unter einer Kochsalzdecke langsam zum Schmelzen. — 4. Man geht vom Kaliumantimonyltartrat aus, welches durch wiederholtes Umkristallisieren zu reinigen ist; nach Martius sind große Kristalle desselben zuweilen As-haltig. Man verkohlt es und verbrennt die überschüssige Kohle durch kleine Mengen von hineingeworfenem KNO_3. Ein etwaiger K-Gehalt des Sb wird durch Behandlung mit W. oder durch Schmelzen mit Sb_2O_5 entfernt. Capitaine (*J. Pharm.* **25**, 516; *J. prakt. Chem.* **18**, (1839) 449). — Oder man bereitet aus Kaliumantimonyltartrat durch Schmelzen mit KNO_3 und Zusatz von KOH lösliches Kaliumantimonat, fällt aus dessen Lsg. $Na_2H_2Sb_2O_7$ durch NaCl, wäscht dieses aus, zersetzt es mit HNO_3 und reduziert das Sb_2O_5 durch Glühen in einem mit Kohle ausgefütterten Porzellantiegel. Dexter (*Pogg.* **100**, (1857) 563). — 5. Man elektrolysiert eine Sulfantimonitlsg., die man durch Behandeln von reinem $SbCl_3$ mit $(NH_4)_2S$ darstellt. Classen (*Ber.* **14**, (1881) 1629); Bongartz (*Ber.* **16**, (1883) 1944). Oder man schaltet als Anode ein Bad von $SbCl_3$ ein, während als Kathode Pb oder ein anderer guter Leiter dient. Alzugaray (*Engl. Pat.* 15713 v. 1. 9. 1892; *J. Soc. Chem. Ind.* **12**, 931; *C.-B.* **1894**, I, 616).

β) *Reinigung nur von Arsen.* — 1. Man mengt 4 T. gepulvertes Sb mit 5 T. Salpeter und 2 T. entwäss. Na_2CO_3 und trägt das Gemenge in einen glühenden Tiegel ein, in welchem eine ruhige Verbrennung erfolgt. Ist diese beendet, so drückt man den verbleibenden Rest zusammen, erhitzt ihn eine halbe Stunde stärker, so daß er breiartig wird, aber nicht schmilzt und drückt ihn dabei zusammen, so oft er sich infolge von Gasentw. ausgedehnt hat. Hierauf nimmt man die M. in noch glühendem, weichem Zustande mit dem Spatel heraus, kocht sie nach dem Pulvern einige Zeit unter Umrühren mit W., gießt dieses nebst dem feinen Pulver ab, zerdrückt das gröbere mit dem Pistill und kocht es mit frischem Wasser. Sodann mengt man beide Flüssigkeiten mit ihren Bodensätzen und befreit das Unlösl. durch wiederholtes Absitzenlassen und Dekantieren, zuletzt durch Filtrieren und Auswaschen von der alkal. Fl., welche Alkaliarsenat und nur sehr wenig -antimonat enthält. Ist das gewaschene Kaliumantimonat nicht weiß, sondern gelb, so enthält es Pb, welches sich durch HNO_3 nicht entziehen läßt.

2. Man schmilzt es mit der Hälfte Kaliumantimonyltartrat bei mäßiger Glühhitze, [illegible]stößt das erhaltene K-haltige Sb und entfernt den K-Gehalt durch Behandeln mit H_2O. [illegible]hler (*Pogg.* 27, (1832) 628; auch *Ann.* **5**, (1833) [illegible]yer (*Ann.* **27**, (1838) 628) [illegible]n man hier nicht KNO_3 verwenden, da es durch B[illegible] die Genauigkeit [illegible] Verfahrens beeinträchtigt. Meyer empfiehlt [illegible] und $NaNO_3$,

welches eine M. liefert, aus der W. keine Spur von Sb auszieht, so daß man dies Verfahren zur quantitativen Trennung von As und Sb verwenden kann. Das erhaltene Sb ist durch Na oder K nicht verunreinigt. Diese Methode ist gut, aber für den Großbetrieb wegen ihrer Kostspieligkeit und wegen des umständlichen Auswaschens nicht empfehlenswert. Auch bleibt hier sämtliches Fe und Cu nebst etwas K im Sb. Liebig.

3. Göttling (*Taschenb.* **1780**, 96) entzündete ein Gemenge von 16 T. Sb_2S_3 und 20 T. Salpeter, wusch die M. mit h. W. aus, schmolz den Rückstand nach dem Trocknen mit 16 T. Weinstein und erhielt 9 T. Sb, welches auch wohl ziemlich frei von As war.

4. Man schmilzt 1 T. nach a, 2) (S. 646) dargestelltes Sb rasch mit $^1/_2$ T. K_2CO_3, gießt aus, zerstößt das erkaltete Metall und schmilzt es mit $^1/_4$ T. KNO_3, gießt wiederum aus und schmilzt es nochmals mit $^1/_2$ T. Sb_2O_5; schließlich schmilzt man das Metall mit $^1/_3$ T. K_2CO_3. Martius (*Kastn. Arch.* **24**, 253).

5. Schmilzt man 32 T. As-reiches Sb mit 4 T. KNO_3, so enthält die Schlacke viel Kaliumarsenat; schmilzt man alsdann 30 T. des so erhaltenen Metalls mit 3 T. KNO_3, so erhält man noch etwas Kaliumarsenat; durch nochmaliges Schmelzen mit KNO_3 wird es völlig von As befreit. Buchner (*Repert.* **44**, 246). Durch Schmelzen mit K_2CO_3 läßt sich das As viel schwieriger entfernen als durch Schmelzen mit KNO_3.

6. Man erhitzt 1 T. nach dem Verfahren von Banya, S. 647, dargestelltes Sb mit 1.5 T. konz. H_2SO_4 unter Umrühren so lange, als sich SO_2 entwickelt, fügt vorsichtig soviel W. hinzu, daß eine grauweiße, aufgequollene M. entsteht, mischt diese in einer aus Sb bestehenden Schale mit 0.2 bis 0.4 T. fein gepulvertem $CaFl_2$ und 0.4 bis 0.8 T. H_2SO_4, erhitzt unter fortwährendem Umrühren, so lange noch HFl und $AsFl_3$ entweichen, fügt zum Rückstand allmählich W. und wäscht ihn dann damit bis zum Verschwinden der sauren Rk. aus. Das erhaltene basische Antimonsulfat wird durch Schmelzen mit $^1/_2$ T. Weinstein im bedeckten Tiegel reduziert. Bei Anwendung einer Bleischale würde Sb und As reduziert werden und daher das erhaltene Sb arsenhaltig sein. Duflos (*Kastn. Arch.* **19**, 56; *Ausz. Schw.* **60**, (1830) 353; ferner *Schw.* **62**, (1831) 501); vgl. Buchner u. Herberger (*Repert.* **38**, 381; **44**, 246).

γ) *Prüfung auf Reinheit.* — 1. Auf *Schwefel.* — Beim Erhitzen des gepulverten Metalles mit konz. HCl entwickelt sich H_2S. — 2. Auf *Kalium oder Natrium.* — Das Sb erscheint mehr grau als weiß und verliert an der Luft seinen Glanz; es entwickelt mit W. H und gibt an dasselbe Alkali ab. — 3. Auf *Arsen.* — Das Sb verbreitet beim Schmelzen an der Luft Knoblauchgeruch; schmilzt man es mit $^1/_4$ seines Gewichts an KNO_3 und nimmt die Schmelze mit W. auf, so fällt H_2S aus dem mit HCl angesäuerten Filtrat bei rascher Sättigung zunächst nur Sb_2S_5; man vertreibt den überschüssigen H_2S durch einen Luftstrom, filtriert und leitet dann reinen H_2S ein, worauf sich aus der Fl. nach einiger Zeit gelbes As_2S_3 resp. As_2S_5 ausscheidet. Glüht man es mit der gleichen Menge Weinstein im bedeckten Tiegel, so erhält man eine Legierung von K, As und Sb; diese liefert beim Behandeln mit W. AsH_3. Oder man schmilzt das Metall mit Na_2CO_3 und $NaNO_3$, nimmt die gepulverte Schlacke mit wenig k. W. auf und weist das As_2O_5 in der mit HNO_3 angesäuerten Lsg. mit $AgNO_3$ oder mit Mg-Mischung, oder mit Mo-Mischung nach. Andere Methoden vgl. noch Fresenius (*Qual. Anal.* 16. Aufl. S. 245 ff.). — 4. Auf *Blei.* — Man behandelt das gepulverte Metall mit HNO_3, verdampft fast bis zur Trockne, nimmt mit W. auf und versetzt die Lsg. mit H_2SO_4. Bei hohem Pb-Gehalt setzt die Lsg. in Königswasser beim Erkalten Nadeln von $PbCl_2$ ab. Enthält das Sb auch S, so entsteht bei seiner Behandlung mit HNO_3 Bleisulfat; behandelt man den Rückstand mit $(NH_4)_2S$, so bleibt schwarzes PbS, bei Ggw. von Fe auch FeS zurück. Liebig. — 5. Auf *Eisen.* — Durch Behandeln der durch Verpuffung des Metalls mit 3 T. KNO_3 entstehenden M. mit W. erhält man einen gelben Rückstand, dem ein ev. Fe-Gehalt durch verd. h. HCl entzogen wird. — 6. Auf *Kupfer.* — Hat man das Pb aus der HNO_3-Lsg., wie oben angegeben, mit H_2SO_4 gefällt, so kann man das ev. noch vorhandene Cu durch NH_3, $K_4Fe(CN)_6$ oder blankes Fe erkennen.

Reines Sb schmilzt auf der Kohle vor dem Lötrohr zu einer glänzenden Kugel, welche vollständig mit geruchlosen Dämpfen verbrennt und sich beim Erkalten mit schönen weißen Nadeln von Sb_2O_3 bedeckt; der Rauch von As-haltigem Sb riecht knoblauchartig; Fe- und S-haltiges überzieht sich mit einer Schlacke von FeS, zeigt eine matte Oberfläche, hört auf zu brennen, sobald die Lötrohrflamme nicht mehr einwirkt und gibt ein gelbes Oxyd. Liebig. Reines Sb muß nach dem Schmelzen vor dem Lötrohr zu einer glatten, silberglänzenden Kugel erstarren. Capitaine. — Die Lsg. in Königswasser muß einen gelbroten Nd. mit $(NH_4)_2S$ geben, der im Ueberschuß von diesem völlig lösl. ist. H. Rose. — Als Zeichen einer für den Handel genügenden Reinheit wird die B. des „Sterns", einer farnblattähnlichen Zeichnung auf der Oberfläche des Regulus (vgl. S. 646) angesehen.

D. Physikalische Eigenschaften. — Das Antimon bildet verschiedene Modifikationen: 1. *Das gewöhnliche, rhomboedrische.* — 2. *Das schwarze, durch Umwandlung des gelben entstehende.* — 3. *Das gelbe Antimon.* — 4. *Das explosive Antimon.* — 5. *Das colloidale Antimon.* — Außerdem können noch

folgende Antimonarten als besondere Modifikationen angesehen werden, ohne daß dies bisher einwandsfrei bewiesen wurde: 6. Ein gleichfalls *scheinbar amorphes* Sb, welches durch Destillation von gewöhnlichem Sb im N-Strom erhalten wird und einen höheren Schmp. als das gewöhnliche haben soll. — 7. Die *mattschwarzen Antimonflecken*, von denen es noch zweifelhaft ist, ob sie eine besondere Modifikation des Sb darstellen, oder ob sie, analog den braunen As-Flecken, RETGERS (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 403 u. 435) aus einer Verb. von Sb und H bestehen. — 8. Das aus Sb-Lsgg. durch Zn, Fe, Al, Sn und andere Metalle *gefällte Sb*, welches als feines, schwarzes Pulver beschrieben wird (vielleicht identisch mit 2.).

Uebersicht: a) Rhomboedrisches Antimon, S. 652. — b) Schwarzes, S. 654. — c) Gelbes, S. 655. — d) Kolloidales, S. 655. — e) Explosives, S. 655. — f) Andere Modifikationen, S. 658.

a) *Rhomboedrisches Antimon.* — *Aeusseres.* — Zinnweißes, lebhaft glänzendes Metall, von kristallinischer, blättriger oder körniger Struktur. — Trigonal; (wahrscheinlich ditrigonal skalenoëdrisch.) $\alpha = 86^{\circ}58'$. (a : c = 1 : 1.3236). LASPEYRES (*Z. d. d. geol. Ges.* **27**, (1875) 574). Natürliche Kristalle zeigen die Formen r{100}, c{111}, z{211}, meist Viellinge mit e{110} als Zwillingsebene. Aus dem Schmelzfluß grobkristallinische Aggregate. Sublimierte Kristalle zeigen nach KAHLBAUM (*Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 292) c{111}, s{11$\bar{1}$}, r{100}, ϱ {311}. (100) : (010) = *92°53'; (100) : (111) = 56°48'; (211) : (111) = 20°55'; (11$\bar{1}$) : (111) = 71°53'. Spaltbar sehr vollkommen nach c, ziemlich vollkommen nach e, deutlich nach s, unvollkommen nach d. Häufig Zwillingslamellen nach {110}. Brechungsindex: HORN (*N. Jahrb. Miner.* **1898**, Beil. Bd. 12, 269); GROTH (*Chem. Kryst.* I, 20). — Nicht sehr hart, (Härte 3, RYDBERG (*Z. physik. Chem.* **33**, (1900) 353)) spröde und leicht zu pulvern. Das Pulver ist von dunklerer Farbe, nimmt aber bei starkem Druck den ursprünglichen Glanz wieder an. SPRING (*Ann. Chim. Phys.* [5] 22, (1881) 186). Das Aussehen des Bruches wechselt mit der Reinheit und der Geschwindigkeit der Abkühlung; langsam erstarrtes und reines Sb zeigt einen blättrigen Bruch, rasch erstarrtes einen körnigen. — Das durch Elektrolyse von Lsgg. von $SbCl_3$ erhaltene Sb, LUCKOW (*Z. anal. Chem.* **19**, (1880) 12), oder das aus Sulfantimonitlsgg. elektrolytisch dargestellte, CLASSEN (*Ber.* **14**, (1881) 1629; **18**, (1885) 1104; **27**, (1894) 2074), BORCHERS (*Chem. Ztg.* **1887**, 1021), stellt je nach der Konz. der betreffenden Lsg., je nach der Stromdichte und je nach der Beschaffenheit der Kathodenoberfläche einen metallglänzenden, hell- bis dunkelgrauen Ueberzug, einen pulverförmigen Nd. oder glänzende Metallschuppen dar. LUCKOW. Das als sog. „Elektrolyt-Antimon" in den Handel kommende Metall, welches nach dem Verfahren von SIEMENS u. HALSKE, vgl. S. 649, dargestellt ist, bildet dünne, graue Platten von kristallinischem, silberweißem Bruch, ist sehr spröde und auf der Elektrolytseite von knolligem Aussehen. Es enthält 99.69 % Sb und kann durch Umschmelzen auf 99.987 % angereichert werden. ENGELHARD (*Z. Elektrochem.* **2**, 524; *J. B.* **1896**, 401). — Aus Antimonylkaliumtartratlsgg. wird das Sb durch den elektrischen Strom regulinisch niedergeschlagen. LUCKOW. Aus mit Weinsäure versetzten alkal. Sulfantimonitlsgg. elektrolytisch reduziert, bildet es einen an einer mattierten Platinschale, NEUMANN (*Theorie und Praxis der Elektrolyse, Halle* **1897**, S. 146), fest anhängenden, silberglänzenden Ueberzug. Geringe Beimengungen von Fe bewirken aber, daß derselbe schwarz und bröckelig wird. COHEN u. RINGER (*Z. physik. Chem.* **47**, (1904) 9). — Das aus Sb'''-Lsgg. durch gewisse Metalle, wie Zn, Fe, Sn, Al niedergeschlagene Sb stellt ein feines, schwarzes Pulver dar. Zn, das mit Asbest umwickelt ist, fällt das Sb aus einer mit [Wein]säure versetzten Lsg. von $SbCl_3$ teils kristallinisch, teils pulverförmig; letztere zeigt explosive Eigenschaften, vgl. S. 655. WARREN (*Chem. N.* [6]83; *Ber.* **23**, (1890) 560, Ref.

Spezif. Gewicht. — D.[16] 6.715. Marchand u. Scheerer (*J. prakt. Chem.* **27**, (1842) 207); D.[3.9] im Vakuum 6.697, Schröder (*Pogg.* **106**, (1859) 226); D.[14] 6.713, Matthiessen (*Pogg.* **110**, (1860) 21); 6.701, Karsten; 6.702, Brisson (*Pesanteur spec. des corps, Paris* **1787**); 6.6101, Breithaupt (*in Böttgers Tab. d. spez. Gew. der Körp., Frankfurt* **1837**); 6.646, Mohn, (bei Böttger); 6.852; Muschenbrock, (bei Böttger); 6.697, Wertheim (*Pogg. Suppl.* 2, (1848) 1); 6.712; Hatchett, (bei Böttger); 6.723, Böckmann (bei Böttger); 6.860, Bergmann (*Opusc.* **3**, (1780) 164); 6.693, Fay u. Ashley (*Am. Chem. J.* (**27**, (1902) 95); D.[13] 6.75; D.[698] 6.55; D.[1156] 645, Guinchant u. Chrétien (*Compt. rend.* **142**, (1906) 709); D. des flüssigen beim Schmp. 6.620, Quincke (*Pogg.* **135**, (1868) 621); 6.705 bei 3.75° als Mittel von sechs Bestimmungen an vier auf verschiedene Weise gereinigten Sb-Proben, wobei der niederste Wert 6.6987, der höchste 6.7102 war, Dexter (*Pogg.* **100**, (1857) 567); 6.702 bei 4° als Mittel von sechs Bestimmungen von sechs auf verschiedene Weise, z. T. nach Dexters Methoden gereinigten Sb-Sorten, wobei der niedrigste Wert 6.6957, der höchste 6.7070 war. Cooke (*Proc. Am. Acad.* **13**, (1877) 11). Bei einem anderen Sb fand Cooke je nach der Schmelzdauer Schwankungen der D. zwischen 6.684 und 6.705, die er der mangelhaften Homogenität des Metalls infolge seiner kristallinischen Beschaffenheit zuschreibt. Dies wird durch die Bestst. der D. bestätigt, die Spring (*Ber.* **16**, (1883) 2723) an Sb ausführte, das einem starken Druck ausgesetzt war: vor der Pressung betrug die D.[15.5] 6.675, nach der ersten dreiwöchentlichen Pressung mit einem Druck von 20000 Atmosphären war D.[15] 6.733, nach der zweiten Pressung unter gleichem Druck war D.[16] 6.740; durch die erste Pressung wurden die vorhandenen Höhlungen ausgefüllt, worauf sich das Vol. bei weiterem Druck nur noch sehr wenig verkleinerte. Nach Marchand u. Scheerer verändert das Sb, auch wenn es einem Druck von 75000 Kilo ausgesetzt wird, seine D. nicht: es betrug vor der Pressung 6.715, nach derselben 6.714. Nach Kahlbaum, Roth u. Siedler (*Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 177) erreicht ein destilliertes Sb von D.[20] 6.61781 durch Pressen D. 6.6909. — Das spez. Gew. des flüssigen Sb ist höher als das des festen von gleicher Temp. Sb-Kugeln, die man einige Zeit in geschmolzenem Sb mit einem Glasstab untertaucht, steigen nach dessen Entfernung an die Oberfläche, ebenso Sb-Kugeln, die durch wenig Fe etwas schwerer gemacht worden sind. Nies u. Winkelmann (*Pogg.* **249**, (1881) 70); nach Marx (*Schw.* **58**, 464) dehnt sich das Sb beim Erstarren nicht aus. Volumvermehrung beim Schmp. 1.4 %. Toepler (*Wied. Ann.* **53**, (1894) 343).

Thermisches. — Die Temperaturzunahme bei Erhöhung des Druckes um 300 Atmosphären beträgt 0.248, der Temperaturfall bei plötzlichem Nachlassen dieses Druckes 0.191. Burton u. Marshall (*Proc. Roy. Soc.* **50**, 130; *J. B.* **1891**, 99). — Spez. Wärme 0.0507, Dulong u. Petit (*Ann. Chim. Phys.* [2] **7**, (1818) 146); 0.05077, Regnault (*Ann. Chim. Phys.* [2] **73**, (1840) 42); 0.0523, Kopp (*Ann. Chim. Phys.* [3] **34**, (1852) 339; *Ann.* **81**, (1852) 34); 0.0509, Laborde (*Compt. rend.* **123**, (1896) 227); spez. Wärme des destillierten Sb 0.04957, des destillierten und komprimierten 0.04973, Kahlbaum, Roth und Siedler — Kubischer Ausdehnungskoeffizient 0.0033, Kopp; 0.00316, Mathiessen (*Pogg.* **43**, (1838) 390); linearer 0.1152, Fizeau (*Ann. Chim. Phys.* [4] 8, (1866) 335). — Wärmeleitfähigkeit 26.5, diejenige des Ag gleich 100 gesetzt. Mathiessen (*Ann. Chim. Phys.* [3] **54**, (1858) 255); über Fortpflanzung der Wärme in Sb-Kristallen: Janettaz (*Ann. Chim. Phys.* [4] **29**, (1873) 38).

Schmelzpunkt. — Die Angaben gehen sehr auseinander; die niedrigeren (durchweg älteren) sind jedenfalls auf Anwendung unreinen Metalles zurückzuführen. Schmp. 432, Dalton; 513, Guyton-Morveau; 440, Pictet; 432, Ledebur (*Wied. Ann. Beibl.* **5**, (1881) 650); 629.54, Heycock u. Neville (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 186); 630.5, Holborn u. Day (*Ann. Phys.* [4] **2**, (1900) 534); 630, Van Aubel (*Compt. rend.* **132**, (1901) 1266); 629.5, Callendar (*Phil. Mag.* [5] **48**, (1899) 519); 632, Gautier (*Compt. rend.* **123**, (1896) 112); unterhalb 635°, Krafft (*Ber.* **36**, (1903) 1712); 628, Chrétien (*Compt. rend.* **142**, (1906) 1340); Erstarrungspunkt 624, Fay u. Ashley (*Am. Chem. J.* **27**, (1902) 95); 622 (?), das Antimon kann stark unterkühlt werden, Reinders (*Z. anorg. Chem.* **25**. (1900)

119). — Kryoskopische Konstante des geschmolzenen Sb: 1240. Pélabon (*Compt. rend.* **142**, 207; *C.-B.* **1906**, I, 638).

Verdampfung. — Das mit einer Schlacke bedeckte Sb verliert bei heftiger Weißglut noch nicht $^1/_{10}$ % an Gewicht; in einem H-Strome läßt es sich bei Weißglut destillieren. Liebig (*Handwörterbuch*). — Siedet bei gewöhnl. Druck zwischen 1090 und 1450°, Carnelley u. Williams (*J. Chem. Soc.* **35**, (1879) 563); über 1437°, bei welcher Temp. reichliche Verdampfung stattfindet, V. Meyer u. Mensching (*Ann.* **240**, (1887) 321; *Ber.* **20**, (1887) 500, 1833); zwischen 1500 und 1700°, V. Meyer u. Biltz (*Ber.* **22**, (1889) 725; *Z. phys. Chem.* **4**, (1889) 249). — Im Vakuum sublimiert es fast vollständig und das Sublimat bildet eine schön glitzernde, kristallinische Kruste. Schuller (*Wied. Ann.* **18**, (1883) 321); verflüchtigt sich im Vakuum in erheblicher Menge bei 292°, Demarçay (*Compt. rend.* **95**, (1882) 183). Die Verflüchtigung im Vakuum ist nach 14-stündigem Erhitzen auf 292° ziemlich deutlich, bei 1 $^1/_2$-stündigem Erhitzen auf 290° gerade noch als metallisches Sublimat bemerklich, ein stärkerer Beschlag wurde erst durch allmähliche Steigerung der Temp. auf 350° erzielt, Krafft u. Bergfeld (*Ber.* **38**, (1905) 258). Im Vakuum des Kathodenlichtes ist es bei 670° spurenweise flüchtig, destilliert langsam bei 762°, lebhaft bei 775 bis 780°. Krafft (*Ber.* **36**, (1903) 1704). — Auch bei gewöhnl. Druck scheint es etwas flüchtig zu sein, da Silberfolie im Exsikkator neben Sb nach Monaten angegriffen wird. Zenghelis (*Z. physik. Chem.* **57**, 90; *C.-B.* **1906**, II, 1754). — Ueber Dampfdichte vgl. S. 662.

Elektrische Eigenschaften. — Leitfähigkeit für die Elektrizität 4.29 bei 18.7° (Ag = 100). Mathiessen. Magnetisierungszahl k = —2,28.10^{-6} in Pulverform; —31,1.10^{-6} kompakt. Meyer (*Wied. Ann.* **68**, (1899) 324).

b) *Schwarzes Antimon.* — Entdeckt von Stock u. Siebert (*Ber.* **38**, (1905) 3837). — *Bildung*: 1. Durch Umwandlung aus der gelben Form. — 2. Durch Einw. von O oder Luft auf flüss. SbH_3 bei Tempp. über —90°. — 3. Durch schnelle Abkühlung der Dämpfe der gewöhnl. Form. — 4. Durch Reduktion einer Lsg. von $SbCl_3$ mit Al (vgl. auch Böttger (*Z. physik. Ver. Frankfurt* **1878/9**, 16). — 5. Durch Zers. von Antimonmagnesium mit HCl oder von Antimonnatrium mit H_2O (vgl. auch Lebeau (*Compt. rend.* **134**, (1902) 231, 284). — Nach 4) und 5) stets mit der gewöhnl. Modifikation untermischt. Stock u. Siebert.

Darstellung. — 1. Ein mit einem Platindraht umwickeltes Porzellanrohr wird mit einem Belag von gewöhnl. Sb versehen und in ein Kölbchen eingeführt, welches nach dem Evakuieren mit SbH_3 gefüllt wird und dann von außen durch flüss. Luft gekühlt wird. Mittels einer Akkumulatorenbatterie kann der Platindraht beliebig erhitzt werden. Man erwärmt nun zunächst auf 160 bis 170°, wobei der SbH_3 zersetzt wird, saugt den entstandenen H ab und erhitzt nun im Vakuum auf höhere Temp., worauf, wenn das Vakuum absolut ist, bei 300° das Sb von dem Porzellanrohr fortsublimiert und sich als schwarzer Beschlag an dem durch flüssige Luft gekühlten Kölbchen ansetzt. — 2. Man leitet durch flüss. SbH_3 bei —0° in möglichst kleinen Blasen Sauerstoff, befreit nach dem Verdampfen des SbH_3 das sammetschwarze Pulver durch Behandeln mit HCl von Oxyd, wäscht mit A. und Ae. und trocknet im Vakuum.

Eigenschaften. — Wahrscheinlich amorphes, rein schwarzes Pulver, leichter flüchtig als die gewöhnl. Modifikation, da beim Erhitzen der letzteren im luftleeren Glasrohr zuerst ein dünner Spiegel der schwarzen Form auftritt und sich später zwischen diesem und dem Sb ein Spiegel der gewöhnl. Form ansetzt. D. 5.3. Chemisch aktiver als die metallische Form, oxydiert sich bereits bei niedriger Te[illegible] Luft, ist, nach 2) darge-

stellt, sogar zuweilen pyrophorisch. Geht beim Erwärmen unter Abschluß der Luft in metallisches Sb über, bei 400° sofort, langsam auch beim Kochen mit Wasser. Offenbar schon bei gewöhnl. Temp. labil. STOCK u. SIEBERT.

c) *Gelbes Antimon.* — Bereits von LINCK (*Ber.* 32, (1899) 894) vermutet. — 1. Beim Durchleiten von Luft oder O durch flüss. SbH_3 bei —90°. STOCK u. GUTTMANN (*Ber.* 37, (1904) 899). Ausbeute sehr gering. Bei tieferer Temp., bei welcher Zers. vermieden würde, kann man nicht arbeiten, da SbH_3 bereits bei —91° erstarrt, bei höherer ist die Zers. noch rascher. Ganz reiner, trockener O wirkt kaum, Ozonisierung des O bewirkt sofortigen Beginn der Rk., O mit 2 % Ozon wirkt unter Explosion. STOCK u. SIEBERT (*Ber.* 38, (1905) 3840). — 2. Nach: $SbH_3 + 3Cl = Sb + 3HCl$ beim Einleiten von Cl in eine Lsg. von SbH_3 in flüss. Aethan bei —100°. Die Rk. vollzieht sich auch bei der Temp. der flüss. Luft. So in etwas größerer Menge, aber in weniger reinem Zustande darstellbar. STOCK u. SIEBERT. — Ist nicht etwa ein Antimonwasserstoff mit niederem H-Gehalt, da es sich unter W. ohne Entw. von H in die schwarze Modifikation verwandelt. STOCK u. GUTTMANN, auch STOCK u. SIEBERT. Enthält auch nicht die Elemente des W., da es sich sonst nicht nach Bildungsweise 2) bilden könnte. STOCK u. SIEBERT. — Lichtgelb. Noch viel veränderlicher als gelbes As. Wandelt sich bereits bei —90° in die schwarze Form um, besonders leicht beim Belichten. Ist bei —90° in CS_2 kaum lösl., bei höherer Temp. etwas mehr, doch findet dann bald Zers. statt; bei dieser Zers. färbt sich die Lsg. gelb und scheidet später schwarzes Sb ab. Filtriert man sie, wenn sie gelb, aber noch klar ist, so läuft sie farblos durch und auf dem Filter bleibt schwarzes Sb. STOCK u. SIEBERT.

d) *Kolloidales Antimon.* — An der Sekundärleitung eines Funkeninduktoriums von 12 cm Schlagweite wird ein Glaskondensator von 225 qcm belegter Oberfläche parallel geschaltet und die Sekundärpole zu den Elektroden geführt. Diese, von denen zweckmäßig eine bewegt wird, befinden sich in einer mit Ae. gefüllten Schale, in welcher granuliertes Sb liegt. Bei Schließung des Stromes und Beginn des Funkenspiels erhält man ein schwarzes Sol, oft neben größeren Mengen eines schwarzen Koagulums. Das Sb ist in kathodischer Hinsicht sehr weich. SVEDBERG (*Ber.* 38, (1905) 3619).

e) *Explosives Antimon.* — Von GORE 1855 entdeckt. — *Darstellung.* — Durch Elektrolyse chlorwasserstoffsaurer Lsgg. von $SbCl_3$ unter Anwendung eines schwachen konstanten Stromes (drei Smee- oder Groveelemente, einige Bunsenelemente); als Kathode dienen Cu-Streifen oder Pt-Drähte, als Anode ein Stück Antimon. GORE (*J. Chem. Soc.* [2] 1, (1863) 365); BÖTTGER (*J. prakt. Chem.* 73, (1858) 484). Bei Anwend. von zwei Leclanchéelementen erhält man gewöhnliches Sb, mit einem Element jedoch explosives. MASCARENAS Y HERNANDEZ (*Cronica cientifica* 3, 86; *Wied. Ann. Beibl.* 4, (1880) 334). GORE benutzte eine etwa 17 %ige Lsg. von Sb_2O_3 in HCl, D. 1.12; BÖTTGER eine solche von 33 % $SbCl_3$ in HCl. Explosives Sb entsteht aus Lsgg., deren Gehalt an $SbCl_3$ zwischen 22 und 60 % schwankt, bei Stromdichten zwischen 0.043 bis 0.2 Amp. Eine Lsg. die nur 7 % $SbCl_3$ enthält, liefert sowohl bei starken, als auch bei schwachen Strömen kristallinisches Sb; Lsgg. mit mehr als 60 % Sb_3C leiten den Strom sehr schlecht. PFEIFER (*Ann.* 209, (1881) 161); POPPER (*Ann.* 233, (1886) 155). Im Gegensatz hierzu fanden COHEN u. RINGER (*Z. physik. Chem.* 47, (1904) 22; *C.-B.* 1904, I, 857), daß jedes aus salzsaurer Lsg. elektrolytisch gewonnene Sb auch $SbCl_3$ einschließt (vgl. unten) und daß man bereits bei Lsgg. mit nur 10 % $SbCl_3$ explosives Sb erhält, sowie, daß sich Lsgg. bis zu 86 % $SbCl_3$ bei 15° noch bequem untersuchen lassen. Das aus Lsgg. mit weniger als 10 % $SbCl_3$ gewonnene Sb ist zwar nicht explosiv, verliert aber beim Erhitzen 1 bis 2 % $SbCl_3$, das gleichfalls nicht mechanisch eingeschlossen ist; es unterscheidet sich durch mattere Farbe von der explosiven Modifikation. COHEN u. RINGER. — Schwankungen des HCl-Gehalts der Lsgg. sind (in weiten Grenzen, COHEN u. RINGER) ohne Einfluß. PFEIFER, POPPER. — Auch aus einer Lsg. von $SbBr_3$ (1 T. Sb_2O_3 in 10 T. HBr, D. 1.3) und aus einer solchen von SbJ_3 (1 T.

Sb_2O_3 in 15 T. HJ, D. 1, 25) scheidet der elektrische Strom Sb aus, welches explosive Eigenschaften besitzt; desgl. aus einer Lsg. von 1 T. $SbCl_3$ und 3 bis 4 T. Antimonylkaliumtartrat in W. und aus chlorwasserstoffsauren, mit NH_4Cl, GORE, NaCl, BÖTTGER, versetzten Lsgg. von $SbCl_3$. Nach BERTRAND (*Bull. soc. chim.* [2] 27, (1877) 383) soll jedoch Sb, welches aus mit NH_4-Salzen versetzten Lsgg. von $SbCl_3$ elektrolytisch abgeschieden wurde, nicht explosiv sein; auch das pulverförmige Sb, welches aus mit Weinsäure versetzten Lsgg. von $SbCl_3$ durch mit Asbest umwickeltes Zn gefällt ist, oxydiert sich beim Erhitzen unter Explosion. WARREN (*Chem. N.* **61**, (1890) 183; *Ber.* **23**, (1890) Ref. 560). — Trennt man die Anode von der Kathode durch eine Thonzelle, so bildet sich kein explosives Metall. BÖTTGER. — Aus Lsgg. von $SbFl_3$ wird nur kristallinisches Sb gefällt. GORE. — Die Aequivalentquantitäten metallischen Antimons, welche durch den elektrischen Strom aus chlorwasserstoffsauren $SbCl_3$-Lsgg. ausgeschieden werden, sind nicht, wie PFEIFER und auch POPPER angenommen hatten, gleich den durch den gleichen elektrischen Strom ausgeschiedenen Ag-Aequivalenten. Ein direkter Zusammenhang mit der B. des explosiven Sb existiert jedoch hierbei nicht, da auch eine Lsg. von $SbFl_3$ dem FARADAY'schen Gesetz nicht genau folgt. COHEN, COLLINS u. STRENGERS (*Z. physik. Chem.* **50**, (1905) 281; *C.-B.* **1905**, I, 331).

Natur des explosiven Sb. — Nach COHEN u. STRENGERS (*Z. physik. Chem.* **52**, (1905) 129; *C.-B.* **1905**, II, 203) ist das explosive Sb eine metastabile Modifikation des Sb, welche $SbCl_3$ (resp. $SbBr_3$) als feste Lsg. einschließt. Die Beimengung des $SbCl_3$ steht mit der Explosivität in keinem direkten Zusammenhang. Bewirkt man die Ueberführung in die stabile Modifikation ohne eine solche Wärmesteigerung, daß das $SbCl_3$ abdestilliert, so findet es sich auch in der stabilen Modifikation fest gelöst. Diese Ansicht von COHEN u. STRENGERS gründet sich auf die verschiedene Wärmetönung bei der Umwandlung von explosivem und nicht explosivem Sb in $SbBr_3$, verbunden mit dem direkt für die Explosionswärme gefundenen Wert (vgl. oben). — Nach JORDIS (*Z. Elektrochem.* **11**, 787; *C.-B.* **1906**, Ia, 11) ist das explosive Sb vielleicht aufzufassen als eine Legierung von Sb mit einer metallischen Modifikation von Cl, bei deren Umwandlung in die metalloide die Explosion und die Bildung von $SbCl_3$ stattfindet. Damit würde übereinstimmen, daß sich aus $SbFl_3$ kein explosives Sb darstellen läßt, weil Fl eine geringere Neigung als Cl zur Bildung einer metallischen Modifikation haben muß. STOCK u. SIEBERT (*Ber.* **38**, 1905) 3844) vermuten, daß die im explosiven Sb enthaltene Modifikation mit dem von ihnen erhaltenen „schwarzen" Sb identisch sei. (Warum ist dann letzteres nicht explosiv? Ephr.) — Eine Sb-H-Verb. liegt nicht vor, denn die bei der Explosion entwickelten Dämpfe bestehen lediglich aus $SbCl_3$, wenig HCl und H_2O. BÖTTGER, PFEIFER.

Eigenschaften des aus Lösungen von $SbCl_3$ gewonnenen. — Silberglänzender Ueberzug von verschiedener (bis 1.5 cm betragender) Dicke und ziemlicher Festigkeit. GORE, BÖTTGER. Das aus konz. Lsgg. abgeschiedene zeigt eine warzige, rauhe Oberfläche, das aus verd. Lsg. dargestellte eine glänzende Oberfläche. PFEIFER. Der Bruch ist amorph, GORE; u. Mk. erscheint es muschelig, ohne eine Spur von kristallinischem Gefüge. PFEIFER. — Es ist der Hauptmasse nach kompakt, nur die Partieen in der Nähe des Pt-Drahtes zeigen kleine Hohlräume. — Die Bruchflächen bleiben an der Luft blank. PFEIFER. — Verwandelt sich beim Ritzen, beim Reiben mit einem harten Gegenstand (mitunter auch im W.), bei der Berührung mit einem glühenden Draht, beim Ueberspringen eines elektrischen Funkens, oder durch Erwärmen auf 100°, GORE, 160°, BÖTTGER, explosionsartig, unter Entw. von Wärme und Licht und Ausstoßung von $SbCl_3$-Dämpfen in eine graue, matte, rissige M.; zuweilen zerspringt es auch wohl in viele,

kleine Stücke. Dünne Stäbe lassen sich ohne Explosion pulvern, dickere dagegen müssen vor dem Pulvern auf die Temp. des festen CO_2 abgekühlt werden und in einem ebenso abgekühlten Mörser zerkleinert werden. Cohen u. Ringer. Unter W. von 12° läßt sich das explosive Sb pulvern und behält dabei seine Explosionsfähigkeit. Gore; ritzt man es unter W. von 60°, so findet Explosion statt und das W. trübt sich von ausgeschiedenem Antimonoxychlorid. Böttger. — Licht ist ohne Einw.; bei ein- bis zweijährigem Aufbewahren, auch bei allmählichem Erwärmen büßt es seine Explosionsfähigkeit ein; es reagiert dann sauer und trübt damit in Berührung gebrachtes Wasser. Gore.

Es enthält stets Cl in Form von $SbCl_3$, gebunden oder okkludiert, Gore, Pfeiffer, Böttger. Das $SbCl_3$ ist nicht mechanisch eingeschlossen, denn es läßt sich aus feinst gepulvertem Material mittels Aether-Alkohol nicht ausziehen. Cohen u. Ringer (*Z. physik. Chem.* **47**, (1904) 15; *C.-B.* **1904**, I, 857). Der Gehalt an $SbCl_3$ wächst mit der Konz. der Lsg., der Zunahme der Temp. und mit der Verminderung der Stromdichte. Pfeifer. Das Anwachsen des $SbCl_3$-Gehaltes mit der Verminderung der Stromdichte ist nicht stark, aber unverkennbar. Cohen u. Ringer. Gehalt des Sb an $SbCl_3$ bei elektrolytischer Gewinnung aus Lsgg. mit verschiedenem Gehalt an $SbCl_3$ nach Cohen u. Ringer:

Gehalt d. Lsg. an $SbCl_3$:	3.08	5.15	8.06	10.43	11.92	16.63	18.07	18.80
Gehalt des Sb an $SbCl_3$:	1.64	1.70	1.82	4.53	4.82	5.15	5.35	5.65

Gehalt d. Lsg. an $SbCl_3$:	33.05	44.90	55.35	70.14	85.70
Gehalt des Sb an $SbCl_3$:	6.75	7.00	8.24	9.54	10.51

Einfluß der Temp. auf den Einschluß von $SbCl_3$ und die B. von explosivem Sb, nach Cohen u. Ringer:

	Lsg. mit 15.6 % $SbCl_3$:				*Lsg. mit* 21.24 % $SbCl_3$:			
Temp.	0	30.0	50.3	93.5	0	30.0	50.5	96.0
Gehalt des Sb an $SbCl_3$	3.81*	1.76	1.90	0.17	5.22*	5.54*	2.64	0.76

Das Zeichen * bedeutet, daß das erhaltene Sb explosiv war.

Der Gehalt an $SbCl_3$ beträgt nach Gore ca. 6 %; nach Böttger 3.03 bis 5.8 %, nach Pfeifer 4.8 bis 7.9 %; nach Cohen u. Ringer ist ein gewisser Mindestgehalt an $SbCl_3$ erforderlich, um dem Sb die explosiven Eigenschaften zu erteilen; zwar läßt sich auch Sb mit erheblich weniger als 3 % $SbCl_3$ elektrolytisch gewinnen, das dann aber nicht mehr explosiv ist. — Außer $SbCl_3$ enthält es sehr geringe Mengen HCl und H_2O, vermutlich nur mechanisch in den kleinen Hohlräumen eingeschlossen. Pfeifer. Ueberhaupt kann es leicht mechanisch Stoffe einschließen, die bei der Elektrolyse in Lsg. zugegen waren, außer HCl und H_2O (ca. 3 %) auch H_2SO_4 oder NH_4Cl. Cohen u. Ringer. — Die Annahme, daß dieses Sb Wasserstoff absorbiert enthalte, ist nach Pfeifer unzutreffend; die beobachtete Reduktion von $K_3Fe(CN)_6$ rührt von $SbCl_3$, nicht von H her.

Das explosive Sb ist um so leichter, je mehr $SbCl_3$ es enthält. Pfeifer. D. 5.74 bis 5.83, Gore; 5.64 bis 5.907, Pfeifer. Die (monotrope, nicht enantiotrope) Umwandlung des explosiven Sb in gewöhnliches Sb ist verbunden mit einer Volumabnahme von 0.0047 ccm pro Gramm (Gehalt an $SbCl_3$ 5.17 %). Die Vereinigung von gewöhnlichem Sb mit 5.17 % $SbCl_3$ zu einer festen Lsg. würde von einer Volumzunahme von 0.58 ccm pro g begleitet sein. Cohen u. Strengers (*Z. physik. Chem.* **51**, (1905) 129; *C.-B.* **1905**, II, 203). — Die spez. Wärme des explosiven Sb beträgt 0.06312, die des allmählich umgewandelten ist von dieser nicht wesentlich verschieden; die des Sb nach der Explosion beträgt 0.0543, Gore. Nach Pebal u. Jahn (*Wied. Ann.* **27**, (1886) 602) beträgt die spez. Wärme:

zwischen	—21° und —75°	0° und —21°	0° und +38°
	0.0540	0.0516	0.0559

Die Explosionswärme beträgt für 1 g Sb 21 cal. Pebal (*Wied. Ann.* **31**, (1887) 925); 19.4 cal. Cohen u. Strengers; einen sehr angenährten Wert, näm-

lich 19.6 cal. fanden Cohen u. Strengers als Unterschied der Reaktionswärme von je 1 g explosivem und nicht explosivem Sb mit in CS_2 gelöstem Br. — Die Potentialdifferenz einer Kette von: Gewöhnl. Sb / Sb-Lsg. von 18% / explos. Sb, letzteres als negat. Pol, beträgt 19.4 Millivolt. Cohen u. Strengers. — Die Temp. bei der Explosion kann bis auf 240° steigen. Böttger.

Eigenschaften des aus $SbBr_3$- und SbJ_3-Lsg. Gewonnenen. — Das aus $SbBr_3$-Lsg. gewonnene ist matter als das aus $SbCl_3$-Lsg. dargestellte und weniger fest. Es explodiert beim Erhitzen auf etwa 160°; erwärmt man es auf 121° und berührt es dann mit einem rotglühenden Draht, so tritt ebenfalls Explosion ein. Diese unterbleibt, wenn der Draht kalt ist, sowie, wenn das kalte Metall mit einem glühenden Draht berührt wird. — D. 5.44. Gore. — Spez. Wärme zwischen —20 und —75° 0.0603, zwischen 0° und —20° 0.0565, zwischen 0° und 33° 0.0588; Pebal u. Jahn. — Es enthält 18 bis 22% einer Mischung von $SbBr_3$ und HBr. Beim Aufbewahren erleidet es allmählich Umwandlung. Gore. — Das aus SbJ_3 erhaltene ist grau, weniger glänzend, schuppig und ziemlich leicht zerreiblich. Es zeigt die explosiven Eigenschaften in geringerem Maße; die Explosion erfolgt bei Erhitzen auf 170° oder wenn das auf 170° erhitzte Metall mit einem glühenden Drahte geritzt wird. — D. 5.25. — Enthält etwa 22% SbJ_3 und HJ. Nimmt im Sonnenlichte eine rötlichbraune Farbe an. Verliert bei der Aufbewahrung gleichfalls seine explosiven Eigenschaften. Gore. — Daß sich aus $SbFl_3$ kein explosives Sb gewinnen läßt, wurde bereits S. 656 erwähnt.

Ueber *Vorlesungsversuche* mit explosivem Sb vgl. Cohen u. Strengers (*Z. physik. Chem.* 52, (1905) 168).

f) *Andere, nicht sicher festgelegte Modifikationen.* — Von diesen, vgl. S. 652, ist hier nur noch zu erwähnen die Modifikation von Hérard (*Compt. rend.* 107, 420; *J. B.* 1888, 530). Sie entsteht durch Erhitzen des Sb im N-Strome auf Dunkelrotglut und bildet ein Pulver, welches u. Mk. aus kleinen, rosenkranzartig gruppierten Kügelchen besteht. D.° 6.22. Schmilzt erst (? vgl. S. 653) gegen 614°. Enthält 98.7% Sb. — Da diese Modifikation durch Destillation des Sb im Vakuum oder in einer H-Atmosphäre nicht erhalten wird, so beruht seine B. in einer N-Atmosphäre möglicherweise auf der intermediären Entstehung eines Sb-Nitrides. Hérard.

E. Chemisches Verhalten. a) *Verhalten gegen H, O, H_2O, H_2O_2 und O_3.* — Mit H verbindet sich Sb auch in der Wärme nicht, sondern ist in H, wie in jedem inerten Gasstrom unverändert flüchtig. Vandevelde (*Bull. Acad. Belg.* [3] 30, 78; *J. B.* 1895, 625). Als Kathode bei der Elektrolyse von schwach angesäuertem W. dienend, nimmt Sb etwas H auf. Böttger (*J. prakt. Chem.* 107, (1869) 43). — An trockener Luft verändert sich kristallisiertes Sb nicht; an feuchter, besonders am Licht, Schönbein (*Pogg.* 75, (1848) 362; *J. prakt. Chem.* 66, (1855) 272), wird es matt und grau, infolge von B. von Sb_2O, Berzelius (*Schw.* 6, (1812) 144; 22, (1818) 69), von Sb_2O_3, Proust (*Gehl.* 5, (1805) 543; *Gilb.* 25, (1806) 186). War das Sb durch Reduktion mit Weinstein erhalten, also K-haltig, vgl. S. 646, 650, 651, so läuft es an der Luft an und ist namentlich gegen W. sehr empfindlich. — Beim Erhitzen in O, auch in ganz trockenem, Baker u. Dixon (*Proc. Roy. Soc.* 45, 1; *J. B.* 1888, 465) verbrennt das Sb mit hellem, glänzendem Lichte zu Oxyd. Erhitzt man es an der Luft bis zum Verdampfen, so verbrennt es mit lebhafter, bläulichweißer Flamme, in mäßigerer Hitze mit rötlichem Licht, ebenfalls zu Oxyd, das sich, einen dicken, weißen Rauch bildend, an kältere Körper als weißer Beschlag, *flores Antimonii argentei, Nix stibii, Spiessglanzblumen*, ansetzt. Durch Metalle gefälltes Sb entzündet sich beim Trocknen an der Luft schon bei gelinder Wärme. Liebig (*Handwörterb.* 1, 414). Erhitzt man Sb auf Kohle bis zu heftigem Glühen, so dauert die Oxydation auch nach Entfernung der Flamme noch einige Zeit fort; bei ruhigem Erkalten bedeckt es sich mit Nadeln von Sb_2O_3. Wird stark glühendes Sb auf die Fläche eines schlechten Wärmeleiters gegossen, so verteilt es sich in feine Kügelchen, welche weiter brennen. Reines Sb zeigt beim Verbrennen nach Liebig u. Capitaine (*J. prakt. Chem.* 18, (1839) 449) keinen Geruch, nach Wöhler einen vom Knoblauch [illegible], eigentümlichen Ge-

ruch, welchen MARTIUS mit dem der HNO_3 vergleicht. Vgl. Reinigung des Sb, S. 651. — Ozon oxydiert zu Sb_2O_5, SCHÖNBEIN (*Pogg.* **75**, (1848) 362); Antimonflecken werden von Ozon allmählich, je nach ihrer Beschaffenheit, angegriffen, nicht aber von ozonhaltigem Terpentinöl. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* **66**, (1855) 272). — Wasserdampf wird erst in starker Glühhitze zersetzt unter B. von H und Sb_2O_3, BERZELIUS, REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [2] **62**, (1836) 362). Das durch Fe, Sn aus HCl-Lsg. von $SbCl_3$ gefällte Sb zersetzt das W. schon bei gewöhnlicher Temp. in geringerem Maße, namentlich aber beim Kochen. DITTE (*Compt. rend.* **115**, (1892) 939). So dargestelltes Sb oxydiert sich teilweise sogar beim Behandeln mit ausgekochtem W., auch bei Ggw. von $FeSO_4$, SO_2, H_3PO_3, und die betreffende Flüssigkeit wird Sb-haltig. THIELE (*Ann.* **263**, (1891) 361). Ueberhaupt wird Sb von destilliertem W. angegriffen, ebenso auch von A. und Ae., RUFF u. ALBERT (*Ber.* **38**, (1905) 54), nicht jedoch von einem A.-Ae.-Gemisch, auch in fein verteiltem Zustande und bei Ggw. von Luft nicht. COHEN u. RINGER (*Z. physik. Chem.* **47**, (1904) 12; *C.-B.* **1904**, I, 857). — Alkalisches H_2O_2 verwandelt Sb in Antimonat, CLARK (*J. Chem. Soc.* **63**, (1893) 886); neutrales H_2O_2 ist ohne Einwirkung.

b) *Gegen N und N-Verbindungen.* — Verbindet sich nicht mit N. — Eine wss. Lsg. von N_3H greift nur langsam an; die entstehende Lsg. gibt nach dem Verdunsten im Vakuum nur Sb_2O_3. CURTIUS u. DARAPSKI (*J. prakt. Chem.* [2] **61**, (1900) 408). — HNO_3 verwandelt es unter Entw. von NO je nach der Konz. und Temp. teils in basisches Antimonnitrat, teils in Sb_2O_4 oder Sb_2O_5. HNO_3, welche völlig frei von HNO_2 ist, greift das Sb bei 20° nur bei sehr hoher Konz. ein wenig an; auch Königswasser wirkt nicht, wenn es so verdünnt und kalt ist, daß die SS. sich nicht zersetzen; durch Zusatz von wenig HNO_2 wird die Reduktion eingeleitet, welche sich dann fortpflanzt. MILLON (*Ann. Chim. Phys.* [3] **6**, (1842) 101). — Je kälter und verdünnter die HNO_3 ist, desto mehr Antimonnitrat und desto weniger Sb_2O_4 bildet sich; aber dem Antimonnitrat bleibt dann metallisches Sb beigemengt, welches nach Behandeln des Reaktionsprod. mit HCl zurückbleibt. Nach A. ROSE (*Pogg.* **53**, (1841) 161) bildet sich neben Sb_2O_3 nicht Sb_2O_5, sondern Sb_2O_4; er schließt dies aus dem Verhalten des Prod. gegen Kaliumbitartrat; kocht man Sb_2O_5-haltiges Sb_2O_3 mit diesem und W., so erhält man eine trübe Lsg.; bei Ggw. von Sb_2O_4 entsteht dagegen eine klare Lsg., welche, nachdem das Kaliumantimonyltartrat auskristallisiert ist, einen gummiartigen Rückstand hinterläßt. Dies letztere Verhalten zeigt obiges Prod. Vgl. auch LEFORT (*J. Pharm. Chim.* [3] **28**, (1855) 93) und bei Sb_2O_5. — Im Dampf von HNO_3 verbrennt das Sb nicht. AUSTEN (*Chem. N.* **59**, 208; *J. B.* **1889**, 334). — In einer Mischung von HNO_3 und Weinsäure, STRENG (*Dingl.* **151**, 389, *J. B.* **1859**, 683) oder einer solchen mit anderen mehrbasischen organischen Oxysäuren, CZERWEK (*Z. anal. Chem.* **45**, 505; *C.-B.* **1906**, II, 911) löst sich Sb leicht und bleibt, im Gegensatz zu Sn, auch beim Erhitzen vollständig in Lsg. CZERWEK. — NO_2 verwandelt reduziertes Sb in Sb_2O_3. SABATIER u. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] **7**, (1892) 504).

c) *Gegen S und S-Verbindungen.* — Beim Zusammenschmelzen mit S bildet sich schwarzes Sb_2S_3; ist hierfür nicht genügend S vorhanden, so bleibt der entsprechende Teil des Sb ungebunden, ein niederes Sulfid entsteht hierbei (vgl. jedoch bei Antimonsubsulfid) nicht. Andererseits entsteht mit überschüssigem S kein Sb_2S_5. Auch beim Erhitzen von Sb und S in W. auf 200° bildet sich schwarzes Sb_2S_3, GEITNER (*Ann.* **129**, (1864) 359); dasselbe entsteht auch durch die Wirkung starken Druckes (6500 Atmosphären) auf das gepulverte Gemenge der Elemente. SPRING (*Ber.* **16**, (1883) 999). — H_2S greift Sb oberhalb 360° unter B. von Sb_2S_3 an. PÉLABON (*Compt. rend.* **130**, (1900) 911). — Bei mäßigem Erhitzen von Sb in einem Strome von trockenem SO_2 entsteht Sb_2O_3 und rotes Sb_2S_3, UHL (*Ber.* **23**, (1890) 2154), nach SCHIFF (*Ann.* **117**, (1861) 95) nur das letztere. Beim Erhitzen mit wss. SO_2 im Rohr auf 200° bildet sich schwarzes, mikrokristallinisches Sb_2S_3. GEITNER. — Konz.

H_2SO_4 verwandelt beim Erwärmen unter Entw. von SO_2 in Antimonsulfat: in der Kälte ist sowohl verd. als auch konz. H_2SO_4 ohne Einwirkung.

d) *Gegen Halogene und Halogenverbindungen.* — Verbrennt lebhaft in Fluor unter B. von weißem, festem Fluorid. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] **12**, (1887) 523; **24**, (1891) 247). — Mit Br und J vereinigt es sich gleichfalls direkt unter Wärme- und ev. Lichtentw. Vgl. $SbBr_3$ und SbJ_3. — In CH_2J_2 ist es unl. RETGERS (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 350). — Mit Cl, auch mit völlig getrocknetem, COOPER (*J. Chem. Soc.* **43**, (1883) 153) vereinigt es sich unter Feuererscheinung zu $SbCl_5$, vgl. dieses. — Sb, Sb_2O_3, Sb_2O_5, Sb_2S_3 und Sb_2S_5 sind gute Chlorüberträger. WILLGERODT (*J. prakt. Chem.* [2] **31**, (1885) 540; **35**. (1887) 394). — HFl, auch sehr konz., wirkt auf Sb nicht ein. FLÜCKIGER (*Pogg.* **87**, (1852) 250). — Gasförm. sowie wss. HCl jeder Konz. ist bei Luftabschluß ohne jeden Einfluß auf reines Sb, z. B. auf durch Sn gefälltes, auch beim Erwärmen; GMELIN (5. Aufl. dieses Handb. II, 735); an der Luft findet jedoch B. von $SbCl_3$ statt in einer dem gelösten O proportionalen Menge, ohne daß dabei H frei wird. DITTE u. METZNER (*Compt. rend.* **115**, (1893) 936). Durch Fe abgeschiedenes Sb wird von verd. HCl an der Luft nicht unerheblich gelöst. W. L. CLASEN (*J. prakt. Chem.* **92**, (1864) 477); THIELE (*Ann.* **263**, (1891) 361). Wenn sich das Sb des Handels teilweise in HCl löst, so ist dies auf die Ggw. löslicher Verunreinigungen, wie Sb_2S_3, zurückzuführen. CHAUDET (*Ann. Chim. Phys.* [2] **3**, (1816) 376); v. D. PLANITZ (*Bull. soc. chim.* [2] **24**, (1875) 69). — Königswasser löst zu $SbCl_3$ und $SbCl_5$, vgl. übrigens S. 659, HCl, die nur mit sehr wenig HNO_3 versetzt ist, löst das Metall bei L u f t z u t r i t t und mäßiger Wärme (etwa 30°) allmählich vollständig. COOKE (*Proc. Am. Acad.* **13**, (1877) 18). Bei Anwendung von passenden Mengen HNO_3 kann man es vollständig in $SbCl_5$ überführen. ROBIQUET (*Ann. Chim. Phys.* [2] **4**, (1817) 165). — NOCl wirkt schon bei gewöhnl. Temp. unter B. von $SbCl_5$ und einer Doppelverb. $SbCl_5,NOCl$. SUDBOROUGH (*J. Chem. Soc.* **59**, 655; *C.-B.* **1891**, II, 524). — Erhitzt man Sb mit Chlorsulfonsäure, so destilliert etwas $SbCl_3$ über, hauptsächlich entsteht aber eine weiße, nicht flüchtige Sb-Verb. — SO_2Cl_2 reagiert schon in der Kälte nach: $2Sb + 3SO_2Cl_2 = 2SbCl_3 + 3SO_2$. Von Pyrosulfurylchlorid wird es gleichfalls lebhaft angegriffen, vermutlich nach: $2Sb + 3S_2O_5Cl_2 = 2SbCl_3 + 3SO_2 + 3SO_3$; in der Retorte bleibt Antimonsulfat zurück. Mit $SOCl_2$ reagiert es nach: $6Sb + 6SOCl_2 = 4SbCl_3 + Sb_2S_3 + 3SO_2$. HEUMANN u. KÖCHLIN (*Ber.* **15**, (1882) 419 u. 1737; **16**, (1883) 482 u. 1625).

e) *Gegen B, P, As, Si und deren Verbindungen.* — Wird von B nicht angegriffen, MOISSAN (*Compt. rend.* **114**, (1892) 619). Vereinigt sich in geschmolzenem Zustande leicht mit Phosphor. PELLETIER. Mit Si ist eine Verb. darstellbar. VIGOUROUX (*Compt. rend.* **123**, 115; *J. B.* **1895**, 478). — P_2O_3 (2.13 g) gibt bei sechsstündigem Erhitzen mit Sb (15.1 g) auf 290° 96 % der Theorie an Sb_2O_3. — As_2O_3 (1.81 g) mit Sb (5.5 g) auf 360° erhitzt, ergibt zu mehr als 90 % Sb_2O_3 nach: $As_2O_3 + Sb_2 = Sb_2O_3 + As_2$. — P_2S_3 (1.24 g) und Sb (3.52 g) reagieren nach neunstündigem Erhitzen auf 325° fast quantitativ nach der analogen Gleichung. — As_2S_3 (3 g) und Sb (8 g) reagieren bei 360° ebenso zu mehr als 90 %. — $AsCl_3$ (2.83 g) und Sb (4.8 g) geben nach sechstündigem Erhitzen auf 200° zu 97 % der Theorie $SbCl_3$. — PCl_3 (2.74 g) und Sb (6.4 g) setzen sich bei 200° quantitativ um. KRAFFT u. NEUMANN (*Ber.* **34**, (1901) 565). — Erwärmt man Sb im geschlossenen Rohr mit PCl_3 auf 160°, so geht es unter Abscheidung von amorphem P in $SbCl_3$ über. MICHAELIS (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, (1871) 425). — PCl_5 gibt sehr leicht schon bei niederer Temp. $SbCl_3$ und PCl_3. BAUDRIMONT (*Ann. Chim. Phys.* [4] **2**, (1864) 12).

f) *Gegen Metalle und deren Verbindungen.* — Legiert und verbindet sich mit vielen Metallen, vgl. bei [illegible] den Alkalimetallen reagiert es in

gepulvertem Zustande sogar unter Feuererscheinung; hierbei bilden sich Antimonide. LEBEAU (*Bull. soc. chim.* [3] **23**, (1900) 250; *Compt. rend.* **130**, (1900) 502). — Durch Lsgg. von Alkalien und Salzen wird es angegriffen. RUFF u. ALBERT (*Ber.* **38**, (1905) 54). — Beim Schmelzen mit $KHSO_4$ bildet sich zuerst basisches Antimonsulfat, bei längerem Schmelzen $K_2Sb_2O_5$, vgl. Sb_2O_4, S. 686. WEBSKY (*Z. anal. Chem.* **11**, (1872) 124). — Beim Erhitzen mit KNO_3 oder $NaNO_3$ geht es, ev. unter Verpuffung, in Antimonat über. — Die Lsgg. folgender Salze werden durch Sb in mehr oder weniger hohem Grade reduziert: $FeCl_3$ unter B. von $SbCl_3$, ATTFIELD (*Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 107); $Fe_2(SO_4)_3$, $K_3Fe(CN)_6$, KNO_3, BÖTTGER (*J. prakt. Chem.* [2] **9**, (1874) 195); $KMnO_4$ zu MnO_2 unter Uebergang in Kaliumantimonat, SLATER (*J. prakt. Chem.* **60**, (1853) 247). Fügt man durch Metalle gefälltes Sb allmählich zu einer sehr konz. Lsg. von $AgNO_3$, so entsteht zunächst ein schwarzer Körper, vermutlich Antimonsilber, und die Flüssigkeit reagiert sauer; bei weiterem Eintragen tritt Erwärmung und Entw. von Oxyden des Stickstoffs ein, und der schwarze Körper verwandelt sich in einen hellgrauen; zugleich verschwindet auch die saure Rk. der Fl. Der graue Körper ist ein Gemenge von Sb_2O_3 und Ag, annähernd vom Verhältnis 1 : 2. Gef. 54.21 % bzw. 55.18 % Sb_2O_3 und 39.82 % bzw. 44.80 % Ag; berechnet für ein Gemenge von $1Sb_2O_3$ und 2Ag : 57.14 % Sb_2O_3, 42.86 % Ag. POLECK u. THÜMMEL (*Ber.* **16**, (1883) 2446). Aus verd. Lsg. von $AgNO_3$ (1 : 80) wird durch Sb beim Erwärmen schwarzes Antimonsilber, POLECK u. THÜMMEL, metallisches Ag, SENDERENS (*Compt. rend.* **104**, (1887) 504) gefällt; BARTELS beobachtete hierbei eine lebhafte H-Entw. (Vgl. SbH_3.) — Nach einer späteren Untersuchung von SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] **15**, (1896) 218) ruft Sb in $^1/_{20}$ n. $AgNO_3$-Lsg. keine Gasentw. hervor und die Reduktion bleibt unvollständig, da sich das Sb mit einer Kruste von $2Sb_2O_3,N_2O_5$, vgl. dieses, bekleidet; in einer $^1/_4$ n., noch besser in einer $^1/_2$ n. $AgNO_3$-Lsg. fällt Sb das Ag quantitativ und die Lsg. enthält dann nur freie HNO_3 und sehr wenig NH_4NO_2; das sich dabei in sehr schöner Form ausscheidende Ag erfüllt die Fl., doch bildet sich auch hierbei $2Sb_2O_3,N_2O_5$, welches am Sb haften bleibt. — Lsg. von $Cu(NO_3)_2$ wird nur wenig reduziert; das Sb bedeckt sich dabei mit einer dünnen Schicht von Cu. — $Pb(NO_3)_2$-Lsg. wird von Sb nicht angegriffen. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] **15**, (1896) 219). — $AuCl_3$ wird von Sb vollständig zu metallischem Au reduziert. DEXTER (*Pogg.* **100**, (1857) 568). — PbO gibt mit Sb geschmolzen Blei und Sb_2O_3. LIEBIG. — HgO liefert beim Erhitzen mit Sb unter Entzündung anfangs grünes Merkuriantimonat, dann Sb_2O_5. BERZELIUS. — Sb_2O_4 und Sb_2O_5 werden beim Schmelzen mit Sb in Sb_2O_3 verwandelt.

g) *Verhalten als Anode.* — Bei der Elektrolyse mit Sb als Anode entstehen ausschließlich Verbb. des Sb'''. Die Elektrolyse läßt sich nur in HCl- und konz. NaCl-Lsg. durchführen, in verd. NaCl-Lsg. wird sie durch B. von SbOCl gehindert. In H_2SO_4- und Na_2SO_4-Lsg. kommt kein Strom zustande. ELBS u. THÜMMEL (*Z. Elektrochem.* **10**, 364; *C.-B.* **1904**, II, 90). — Ueber B. von kolloidalem Sb vgl. S. 655.

F. Atom- und Molekulargewicht. a) *Atomgewicht.* — 120.2 bezog. auf O = 16. INTERNAT. ATOMGEW.-KOMM., 1907. — BERZELIUS bestimmte aus der bei der Oxydation von Sb mit HNO_3 erhaltenen Menge Sb_2O_4 das At.-Gew. zu 129. — SCHNEIDER (*Pogg.* **98**, (1856) 293) reduzierte sehr reinen Antimonglanz von ARNSBERG, der nur Spuren von Quarz enthielt, im H-Strom und fand als Mittel von acht Versuchen 71.48 % Sb und 28.52 % S, woraus, für O = 15.96, Sb = 120.23 folgt. — H. ROSE (*Pogg.* **98**, (1856) 455) fand durch Analyse von $SbCl_3$ und $SbCl_5$ die Werte 120.38 und 120.72. — DEXTER (*Pogg.* **100**, (1857) 563) oxydierte sehr reines, aus $Na_2H_2Sb_2O_7$ dargestelltes Sb mit HNO_3 und führte es durch Glühen in Sb_2O_4 über. Elf Versuche, welche höchstens um $^1/_{1000}$ vom Mittel abwichen, ergaben aus 23.15395 g Sb 29.2105 g Sb_2O_4, demnach Sb = 122.03. Diese

höhere Zahl ist vielleicht auf einen kleinen O-Verlust des Sb_2O_4 beim Glühen (vgl. Sb_2O_4) zurückzuführen. — DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* [3] **55**, (1859) 175) titrierte $SbCl_3$ mit $AgNO_3$ und stellte so den Cl-Gehalt fest. Sieben Versuche ergaben 121.32 bis 122.00 für das At-Gew. des Sb, im Mittel 121.65. — KESSLER (*Pogg.* **113**, (1861) 145) oxydierte Sb_2O_3 mittels $KClO_3$ oder $K_2Cr_2O_7$, deren Menge er titrimetrisch bestimmte. Er fand so Sb 121.36 bis 122.36; in anderen Versuchen, bei welchen er metallisches Sb in gleicher Weise oxydierte, fand er 122.03. — UNGER (*Arch. Pharm.* [2] **147**, (1871) 193) fand durch Analyse von Na_3SbS_4 die Zahl 119.76. — SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* [2] **21**, (1880) 131 und Broschüre: *Ueber das At.-Gew. des Sb*, Berlin 1880, GUTMANN'scher Verlag) führte infolge einer Polemik mit KESSLER (*J. prakt. Chem.* [2] **21**, (1880) 115; *Ist das At.-Gew. des Sb 120 oder 122?*, in Komm. bei A. STUMPF, Bochum 1879) nochmals Bestimmungen des Sb im Antimonglanz von ARNSBERG aus und fand als Mittel von drei Versuchen, welche auf 10.34761 g Sb 4.13264 g S ergaben, Sb = 120.10, entsprechend seinen früheren Resultaten. Diese Zahl wird auch bestätigt durch die umfassenden Untersuchungen von COOKE (*Proc. Am. Acad.* **13**, (1877) 1; **15**, (1880) 251; *Ber.* **13**, (1880) 951). COOKE bestimmte: 1) die Menge Sb_2S_3, welche gewogene Mengen Sb gaben, wenn er dieselben zu $SbCl_3$ löste, die mit Weinsäure versetzte Lsg. mit H_2S fällte und das Sb_2S_3 nach dem Trocknen bei 180° in der roten, meist auch noch nach dem Trocknen bei 200° in der schwarzen Modifikation wog. Als Mittel von 13 Versuchen, bei welchen das Sb_2S_3 bei 180° getrocknet wurde, erhielt er die Zahl 119.92; bei 11 von diesen 13 Versuchen wurde das Sb_2S_3 in die schwarze Modifikation übergeführt und dabei als Mittel 120.22 erhalten. 2) Er fällte aus 27.2804 g $SbCl_3$ 51.4156 g AgCl, woraus für Sb 121.56 folgt. Den Grund für diesen höheren, mit dem DUMAS'schen übereinstimmenden Wert fand COOKE in dem nie fehlenden O-Gehalt des $SbCl_3$. 3) Im $SbBr_3$ fällte er in 15 Versuchen 42.4549 g AgBr aus 27.0986 g $SbBr_3$ und fand somit 119.61. 4) Aus 10.9749 g SbJ_3 fällte er 15.4357 g AgJ woraus Sb = 119.93 folgt. 5) Er bestimmte im $SbBr_3$ den Br-Gehalt titrimetrisch nach der Methode von PELOUZE und verbrauchte in fünf Versuchen auf 13.2659 $SbBr_3$ 11.9391 Ag. Vgl. hierüber auch SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* [2] **18**, (1878) 402; **31**, (1885) 420). — Durch gleichzeitige Elektrolyse von Ag- und Sb-Lsgg. bestimmte PFEIFER (*Ann.* **209**, (1881) 161) das elektrochemische Aequivalent des Sb zu 40.21 bis 40.45, woraus Sb = 120.63 bzw. 121.35, im Mittel rund 121 folgt. Diese Versuche wurden von POPPER (*Ann.* **233**, (1886) 153) wiederholt und der etwas niedrigere Wert 120.54 bis 120.82 erhalten. COHEN, COLLINS u. STRENGERS (*Z. physik. Chem.* **50**, (1905) 29; *C.-B.* **1905**, I, 331) zeigten jedoch, daß die Resultate von PFEIFER und von POPPER wertlos sind, da das Aequivalent je nach der Konz. des $SbCl_3$ verschieden gefunden wird, nämlich z. B. bei 2.3% $SbCl_3$ zu 40.29, bei 83.3% zu 40.63; auch die Verwendung methylalkoholischer Lsg. statt der wss. beseitigt diesen Fehler nicht, ebensowenig, wenn man statt $SbCl_3$ (oder $SbBr_3$) $SbFl_3$ anwendet, wobei sich kein explosives Sb bildet (vgl. S. 656). Auch CLARKE (*The Constants of nature, Washington* **1897**, S. 226) hatte bereits die Zuverlässigkeit der Resultate von PFEIFER und von POPPER in Frage gezogen. — BONGARTZ (*Ber.* **16**, (1883) 1942) bestimmte das At.-Gew. des Sb durch Zers. des Sb_2S_3 mit HCl, Oxydation des freiwerdenden H_2S mit H_2O_2 nach einem von CLASSEN angegebenen Verfahren und Wägung der H_2SO_4 als $BaSO_4$; er erhielt bei 12 Versuchen aus 10.8231 g Sb 31.4202 g $BaSO_4$, woraus Sb = 120.24 folgt. — FRIEND u. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **23**, 502; *C.-B.* **1901**, II, 616) erhitzten Kaliumantimonyltartrat im HCl-Strome bis zur Verflüchtigung des $SbCl_3$ und bestimmten das Cl im zurückbleibenden KCl; sie fanden den Wert 120.353.

Berechnungen: Unter Zugrundelegung der Br-Bestst. im $SbBr_3$ von COOKE nehmen LOTHAR MEYER u. SEUBERT Sb = 119.6 an (O = 15.96); OSTWALD (*Allgem. Chem.* 2. Aufl. **1891**, I, 50) gelangt unter Berücksichtigung der Zahlen von SCHNEIDER, COOKE, POPPER und BONGARTZ zu der Zahl 120.34 (O = 16). CLARKE **1881**, berechnet Sb = 119.7 (O = 15.96).

b) *Molekulargewicht.* — Das Mol.-Gew. des Sb in geschmolzenem Sb_2S_3 wurde zu 113 gefunden. Das Sb wäre demnach einatomig; vorausgesetzt ist, daß Sb und Sb_2S_3 mit einander nicht reagieren, vgl. Sb_2S_2. GUINCHANT u. CHRÉTIEN (*Compt. rend.* **138** b (1904) 1269). — Die Dampfdichte beträgt bei 1437° 12.31; bei 1572° 10.74, bei 1640° 9.78; ber. für Sb_3 12.43; für Sb_2 8.29. V. MEYER u. BILTZ (*Ber.* **22**, (1889) 725).

G. Allgemeines über die Verbindungen des Antimons. a) *Wertigkeit und Verbindungsformen.* — Das Sb bildet drei Oxydationsstufen; es tritt in drei-, vier- und fünfwertiger Form auf. Suboxyde, ein Subsulfid sowie fester Antimonwasserstoff, welche sich von einer niederen Oxydationsstufe ableiten können, sind zwar beschrieben, doch wurde ihre Existenz vielfach bestritten. — Die Verbb. des dreiwertigen Sb sind farblos, die des fünfwertigen gleichfalls farblos, einige jedoch sehr schwach gelblich; die des vierwertigen dagegen sind sehr intensiv schwarzbraun oder schwarzviolett gefärbt. Sb_2O_4 ist aus diesem

und aus anderen Gründen (vgl. daselbst) nicht als eine Verb. des vierwertigen Sb, sondern als eine solche von Sb_2O_3 mit Sb_2O_5 aufzufassen. In Uebereinstimmung damit ist es auch nicht als Säureanhydrid zu betrachten (vgl. S. 686), während das Tri- und Pentoxyd wohlcharakterisierte Salze mit SS. liefern. Andererseits fungieren sowohl drei- als fünfwertiges Sb starken SS. gegenüber positiv, doch werden die Salze bereits durch W. völlig hydrolysiert, wobei sich meist intermediär basische Verbb. abzuscheiden pflegen. — Aehnlich wie beim As ist der O der Antimonite und Antimonate durch S (oder Se) sowie durch Halogen ersetzbar, doch zeigen die Sulfoverbb. nicht die beim As beobachtete Mannigfaltigkeit, wogegen die Halogenverbb., welche natürlich auch als Doppelsalze aufgefaßt werden können, sehr zahlreich sind. — Gasförmig ist von den Sb-Verbb. nur SbH_3, bei gewöhnl. Temp. flüss. sind einige Halogenverbb., alle anderen Verbb. des Sb sind feste Körper.

b) *Spektrum.* — In der Bunsenflamme liefert $SbCl_3$ ein kontinuierliches, rasch verschwindendes Spektrum von Rot bis Blau; im Grün zeigen sich äußerst schwache Linien. Mit H verflüchtigtes $SbCl_3$ zeigt in der Bunsenflamme gleichfalls ein kontinuierliches Spektrum, in dem aber einzelne helle, unscharfe Banden auftreten. H. W. Vogel (*Spektralanalyse* **1889**, 1, 243). In der Leuchtgassauerstoffflamme zeigen Sb, Sb_2S_3 und andere Verbb. des Sb ein Bandenspektrum. O. Vogel (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1895) 61). Das Spektrum in der Knallgasflamme besteht aus wohldefinierten Banden und nur wenigen Linien. Hartley (*J. Chem. Soc.* **63**, 138; *J. B.* **1893**, 149). Ueber das Bogenspektrum vgl. hauptsächlich Kayser u. Runge (*Ber. Berl. Akad.* **1893**; *Wied. Ann.* **288**, (1894) 100); über das Funkenspektrum Exner u. Haschek (*Ber. Wien. Akad.* **106**, (1897) 346); Hemsalech (*Recherches expér. sur les spectres d'étincelles, Paris* **1901**, 103); über den Einfluß eines magnetischen Feldes auf das Funkenspektrum, Purvis (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* **13**, 82; *C.-B.* **1905**, II, 209). Ueber das Geißlerrohr-Spektrum, Herpetz (*Z. wiss. Phot.* **4**, 185; *C.-B.* **1906**, II, 1105). — Weitere Literatur über das Sb-Spektrum: Masson (*Ann. Chim. Phys.* [3] **31**, (1851) 303); Kirchhoff (*Ber. Berl. Akad.* **1861**); Thalén (*Ann. Chim. Phys.* [4] **18**, (1869) 243); Huggins (*Phil. Trans.* **1864**, 139); Hartley u. Adeney (*Phil. Trans.* **1864**, 126; *Proc. Roy. Soc.* **35**, 148; *J. B.* **1883**, 245); Lecoq de Boisbaudran (*Spectres lumineux, Paris* **1874**, 150); Lockyer (*Phil. Trans.* **1873**, 369); Liveing u. Dewar (*Phil. Trans.* **1883**, 221). — Ueber Beziehungen des Sb-Spektrums zu den Spektren anderer Metalle: Ditte (*Compt. rend.* **73**, 738; *J. B.* **1871**, 170); Ciamician (*Ber. Wien. Akad.* [2] **76**, 499; *J. B.* **1878**, 173); Hartley (*J. Chem. Soc.* **41**, 84; *J. B.* **1882**, 180). — Im Ultraviolett läßt sich eine Strahlengruppe beobachten, die auch im Spektrum von Te und Cu vorkommt. Grünwald (*Monatsh.* **10**, (1889) 829).

Sb-Verbb. färben den oberen Reduktionsraum der nicht leuchtenden Gasflamme grünlich fahl; Bunsen (*Ann.* **138**, (1866) 276).

c) *Physiologische und pharmakologische Wirkung der Sb-Verbindungen.* — Die Wirkung ist derjenigen der As-Verbb. (S. 426) sehr ähnlich. SbH_3 übt nach älteren Angaben keine andere Wirkung aus, als andere Sb-Verbindungen, da er im Organismus sofort zersetzt wird. Nach den neueren Untersuchungen von Stock, Guttmann und Bergell (*Ber.* **37**, (1904) 893) wirkt jedoch SbH_3 ähnlich dem AsH_3, indem das Oxyhämoglobin des Blutes in Hämoglobin und Methämoglobin verwandelt wird und Hämolyse eintritt; in geringer Menge bewirkt es Kopfschmerzen, Schwindel und Uebelkeit, in größerer verlangsamte Atmung, Herabsetzung der Körpertemp., Krämpfe und bei Mäusen schon bei 1 $^0/_0$ igem Gas nach wenigen Sekunden den Tod. Die Sb-Salze wirken als Aetzmittel, Doppelsalze wie Brechweinstein erst nach dem Zerfall. Die Wirkung der Sb-Verbindungen im Blut ist wahrscheinlich abhängig von der Aufnahme des Sb in Gestalt einer ionisierenden O-Verbindung. Wie beim As sinkt der Blutdruck infolge von Gefäßerweiterung auf einen sehr geringen Betrag. Im Gegensatz zur As-Vergiftung bewirken kleine Dosen Sb im Magen nur Erbrechen, erst größere bewirken Aetzung. Das Sb wird vom Magen aus nicht sehr schnell resorbiert, das Erbrechen daher wohl durch Einwirkung auf die centripetalleitenden Nerven des Magens und reflektorische Wirkung hervorgerufen. Auch bei Einspritzung in die Blutbahn tritt Erbrechen auf, jedoch sind

dann größere Mengen Sb erforderlich. — Therapeutisch werden Sb-Verbindungen (Brechweinstein, Goldschwefel, Kermes) hauptsächlich als Brechmittel und Expektorantien, ferner auch innerlich bei Hautkrankheiten gegeben. (Z. T. nach SCHMIEDEBERG, *Pharmakologie*, 5. Aufl., *Leipzig* **1906**).

H. Analytisches. I. *Qualitatives.* — Ueber das Verhalten des Sb_2O_3 und der Antimonite vgl. S. 683 und S. 685. — Ueber den mikrochemischen Nachweis, BEHRENS (*Z. anal. Chem.* **30**, (1891) 163). — Ueber Verhalten des SbH_3, besonders gegen $AgNO_3$, $CuSO_4$ und Hg-Verbb. (vgl. Verhalten des AsH_3 gegen diese Reagentien, S. 437, 438), S. 675, 676. — Ueber die MARSH'sche Probe beim Sb vgl. S. 671, 672. Ueber den „Antimonspiegel" und die „Antimonflecken" vgl. unten.

Unterschied des Antimonspiegels vom Arsenspiegel. — Der As-Spiegel ist dunkler als der Sb-Spiegel. — Erhitzt man einen Sb-Spiegel, während H darüber streicht, so schmilzt er zu kleinen, glänzenden, mit der Lupe wahrnehmbaren Metallkügelchen und verflüchtigt sich erst bei ziemlich hoher Temp., — viel schwerer als ein As-Spiegel, — ohne daß der entweichende H knoblauchartig riecht. WÖHLER. — Beim Erhitzen im Luftstrom geht er in amorphes Sb_2O_3 über. — Leitet man über den Spiegel unter Erwärmen H_2S, so verwandelt er sich in rotes resp. schwarzes Sb_2S_3, welches in einem Strome von HCl-Gas verschwindet, wobei dieser Strom beim Einleiten in W. an dies Sb abgibt. FRESENIUS (*Qualit. Anal.* 16. Aufl., S. 237).

Antimonflecken. — Die Antimonflecken sind in der Mitte tiefschwarz, matt, in den äußeren Teilen grau. Sehr schwache Flecken sind glänzend, dunkel graphitartig; nur an ihrer Peripherie zeigt sich eine bräunlichgraue Färbung, OTTO (*Ausmitt. der Gifte*, 6. Aufl., S. 182). — Enthielt das Gas AsH_3, so ist der Flecken in der Mitte schwarz, am Rande braun. BRETT (*Phil. Mag. J.* **21**, (1842) 405). — Eine Sb-haltige As-Lsg. gibt anfangs vorwiegend As-Flecken. WACKENRODER (*Arch. Pharm.* [2] **70**, (1852) 14). — Eine Legierung von 5000 T. Zn auf 1 T. Sb gibt bei der Behandlung mit verd. H_2SO_4 ein Gas, das noch starke Flecken liefert, bei 11000 T. Zn erhält man noch einige deutliche Flecken, bei 13000 T. Zn, als Grenze, nur noch schwache. Fügt man zu Zn und H_2SO_4 0.001 g Kaliumantimonyltartrat, so entstehen noch deutliche Flecken; mit 0.0006 g erhält man kleinere, mit 0.0003 g, als Grenze, nur zwei bis drei sehr kleine Flecken. BRETT. Ueber die Natur der Sb-Flecken vgl. S. 652.

Unterschiede der Sb- und As-Flecken. — Die Sb-Flecken werden durch NaOCl, BISCHOFF, $Ca(OCl)_2$, BOECKE (*Chem. N.* **41**, 177; *J. B.* **1880**, 1167) nicht angegriffen, auf Zusatz von HCl lösen sie sich. Flecken, welche wenig As enthalten, werden meist nur am Rande angegriffen; As-Flecken, welche wenig Sb enthalten, werden gelöst. WACKENRODER. — Ozonhaltiges Terpentinöl greift Sb-Flecken nicht an. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* **66**, (1855) 272). Bringt man das Porzellanstück mit dem Flecken unter eine Glasglocke neben Phosphor, so verschwindet der Flecken sehr langsam. COTTERAU. — HNO_3, D. 1.3, zerstört den Flecken; der nach dem Verdunsten der HNO_3 zurückbleibende weiße Rückstand gibt mit ammoniakalischem $AgNO_3$ einen schwarzen Flecken. BUNSEN (*Ann.* **106**, (1858) 1), vgl. Rkk. der Antimonite. — Behandelt man einen Sb-Flecken mit $(NH_4)_2S$ und vertreibt dessen Ueberschuß bei gelinder Wärme, so hinterbleibt orangerotes, in w. HCl ll. Sb_2S_3. H. ROSE (*Analyt. Chem.* I, 403). — Die von MEISSNER u. HANKEL (*J. prakt. Chem.* **25**, (1842) 243), sowie von SLATER (*Chem. Gaz.* **1851**, 57; *J. B.* **1851**, 632) angegebenen Farbenunterschiede der durch Einw. von J und Br auf die Flecken entstehenden Körper sind nach H. ROSE zu unwesentlich zur sicheren Erkennung. — $KClO_3$ und KJO_3 wirken auch in konz. Lsg. nicht ein. NH_4NO_3 löst beide. Nitroprussidnatrium löst Sb-Flecken. SLATER. — Eine mit Hilfe von $KClO_3$ bereitete Lsg. eines Sb-Flecken in HCl wird nach Zusatz von Weinsäure und NH_3 durch Mg-Mischung nicht gefällt; diese Rk. ist nach H. ROSE bei sorgfältiger Ausführung die sicherste. — Die salpetersaure Lsg. gibt mit Mo-Mischung

nicht den bekannten, gelben Niederschlag. DENIGÈS (*Compt. rend.* **111**, (1890) 824; *Z. anal. Chem.* **30**, (1891) 203). — Ueber die Einzelheiten dieser Rkk. vgl. DRAGENDORFF (*Ermitt. von Giften* 3. Aufl. 391); OTTO, H. ROSE, FRESENIUS, (loc. cit.).

II. *Quantitatives.* — Eine Unterscheidung der Bestimmungsmethoden für drei- und fünfwertiges Antimon, wie dieselbe z. B. beim Arsen, S. 427, angebracht erschien, ist hier nicht von Vorteil. — 1. *Bestimmung als Metall.* — Durch Fällen der sauren Chloridlsg. mit metallischem Cd oder Sn, CLASEN (*J. prakt. Chem.* **92**, (1864) 477); CARNOT (*Compt. rend.* **114**, (1892) 587); CARNOT u. MENGIN (*Compt. rend.* **119**, (1894) 224). Das Verfahren wurde ursprünglich von GAY-LUSSAC angegeben. Weniger gut verwendet man statt des Cd metallisches Eisen, CLASEN; TOOKEY (*J. prakt. Chem.* **88**, (1863) 435); ATTFIELD (*Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 107).

2. *Durch Fällung als Sb_2S_3* (Literatur vgl. großenteils daselbst) *und Wägung als solches* nach dem Extrahieren überschüssigen Schwefels und Erhitzen im CO_2-Strome; oder durch *Ueberführen des Sb_2S_3 in Sb_2O_4*, (Literatur S. 686 und bei Sb_2O_5). Die Ueberführung in Sb_2O_4 geschieht entweder auf nassem Wege durch Oxydation mit HNO_3 und darauf folgendes Glühen des entstandenen Oxyds, oder auf trockenem Wege durch Erhitzen mit der 40-fachen Menge HgO. — Auch kann man das Sb_2S_3 durch Oxydation mit alkalischem H_2O_2 in $NaSbO_3$ überführen und als solches wägen. BEILSTEIN u. v. BLÄSE (*Bull. Acad. Pétersb. N. S.* **1**, (1889) 209). SCHNEIDER (*Pogg.* **110**, (1860) 634) bestimmt in dem gefällten Sb_2S_3 den H_2S. —

3. Wenn das Sb sich ausschließlich als $SbCl_3$ in Lsg. befindet, so kann man die sich bei der *Digestion mit $AuCl_3$* ausscheidende Menge Au zur Wägung bringen. H. ROSE (*Pogg.* **77**, (1849) 110); LEVOL (*Ann. Chim. Phys.* [3] **1**, (1841) 504).

4. *Titrimetrisch.* a) *Bestimmung des dreiwertigen Sb: α) Durch Oxydation in alkalischer Lsg. mit Jod* bei Ggw. eines Tartrates. v. KNORRE (Z. *angew. Chem.* **1888**, 155; *J. B.* **1888**, 2541); DUNSTAN u. BOOLE (*Pharm. J. Trans.* **1888**, 385; *Ber.* **22**, (1889) Ref. 70); GOOCH u. DANNER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **42**, 308; *Chem. N.* **64**, 203; *J. B.* **1891**, 2451); GOOCH u. GRUENER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **42**, 213; *J. B.* **1891**, 2452); CAUSSE (*Compt. rend.* **125**, 1110; *J. B.* **1897**, 628); GARRIGUES (*J. Am. Chem. Soc.* **19**, 934; *J. B.* **1897**, 937); ROHMER (*Ber.* **34**, 1565; *C.-B.* **1901**, II, 146). — *β) Durch Oxydation mit Bromat und HCl.* GYÖRY (*Z. anal. Chem.* **32**, (1893) 415). — *γ) Durch Destillation mit HJO_3* und Titration des übergegangenen Jods. CAUSSE (*Compt. rend.* **125**, (1897) 1100). — *δ) Durch $KMnO_4$.* KESSLER (*Pogg.* **95**, (1855) 204; **118**, (1863) 17); GUYARD (*Bull. soc. chim.* **6**, (1864) 92); JOLLES (*Z. angew. Chem.* **2**, 160, 261; *J. B.* **1888**, 2541); PETRICCIOLI u. REUTER (*Z. angew. Chem.* **14**, 1179; *C.-B.* **1902**, I, 67). — *ε) Mit $K_2Cr_2O_7$*, KESSLER. — ζ) Durch Behandeln mit einer sauren Lsg. von $Fe_2(SO_4)_3$ und Titrieren des gebildeten $FeSO_4$ mit $KMnO_4$. HANUS (*Z. anorg. Chem.* **17**, 111; *J. B.* **1898**, 282; *C.-B.* **1898**, II, 381).

b) *Bestimmung des fünfwertigen Sb: α) Durch Destillation mit KJ* und Best. des freiwerdenden Jods. WELLER (*Ann.* **213**, (1882) 364); HERROUN (*Chem. N.* **45**, (1882) 101); v. KNORRE (*Z. angew. Chem.* **1888**, 155). — *β) Durch $SnCl_2$.* v. KNORRE; KESSLER (*Pogg.* **113**, (1861) 145); JEAN (*Bull. soc. chim.* [3] **9**, (1893) 257; *J. B.* **1893**, 2139; *Monit. scient.* [4] **7**, I, 137; *J. B.* **1893**, 2136); WEIL (*Compt. rend.* **134**, 115; *C.-B.* **1902**, I, 442). — *γ)* Durch titrimetr. Best. des aus dem gefällten Sb_2S_3 auszutreibenden H_2S. SCHNEIDER (*Pogg.* **110**, (1860) 634).

5. *Elektrolytisch.* — Man neutralisiert die Sb-Lsg., versetzt sie mit Na_2S, dann mit Na_2SO_3, erwärmt, läßt erkalten und elektrolysiert. Vgl. z. B. DE KONINCK-MEINECKE, Bd. II, S. 164. Anwendungen dieser und ähnlicher Methoden: CLASSEN u. SCHELLE (*Ber.* **21**, (1888) 2896), Trennung von Sn. — KOHN u. WOODGATE (*J. Soc. Chem. Ind.* **8**, 256; *J. B.* **1889**, 2303), von Sn und As. — LECRENIER (*Chem. Ztg.* **1889**, 1219; *J. B.* **1889**, 2375). — SANDERSON (*D. R.-P.* 54219 (1890); *Z. angew. Chem.* **1890**, 710; *J. Soc. Chem. Ind.* **9**, 952; *J. B.* **1890**, 2650); VORTMANN (*Chem. Ztg.* **1891**, 399; *J. B.* **1891**, 2401). — LUCKOW (*Chem. Ztg.* **1891**, 740; *J. B.* **1891**, 2402),

von Sn. — VORTMANN (*Ber.* **24**, (1891) 2749; *Chem. N.* **64**, 227, 241, 252; *J. B.* **1891**, 2404), von Bi. — RÜDORFF (*Z. angew. Chem.* **1892**, 3, 197, 695; *J. B.* **1892**, 2486). — SMITH u. WALLACE (*J. anal. and. appl. Chem.* 7, 189; Ref. *Z. anorg. Chem.* **4**, 273; *J. B.* **1893**, 2137), von Cu. — PILOTY (*Ber.* **27**, 280; *J. B.* **1894**, 261), allein und von As und Sn. — CLASSEN (*Ber.* **27**, (1894) 2074), von As. — SCHMUCKER (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1893) 155), von Cu, Cd, Bi und Hg. — NEUMANN (*Z. Elektrochem.* 2, 269; *J. B.* **1895**, 2729). — WALLER (*Z. Elektrochem.* **4**, 241; *J. B.* **1897**, 726), von Sn. — LUCAS (*Bull. soc. chim.* [3] **19**, 817; *J. B.* **1898**, 773; *C.-B.* **1898**, II, 990), von Cu. — FISCHER (*Ber.* **36**, 3345; *J. B.* **1903**, 691; *C.-B.* **1903**, II, 1211), von Ag. — HOLLARD (*Bull. soc. chim.* [3] **29**, 262; *J. B.* **1903**, 421; *C.-B.* **1903**, I, 1094). — FISCHER (*Ber.* **36**, 2348; *J. B.* **1903**, 421; *C.-B.* **1903**, II, **464**), von Sn. — NISSENSON u. DANNEEL (*Z. Elektrochem.* **9**, 760; *C.-B.* **1903**, II, 848). — FISCHER (*Z. anorg. Chem.* **42**, 363; *J. B.* **1904**, 525; *C.-B.* **1905**, I, 294), von Sn. — HOLLARD u. BERTIAUX (*Bull. soc. chim.* [3] **31**, 900; *C.-B.* **1905**, II, 731), von Cu und Sn; (*Bull. soc. chim.* [3] **31**, 1124, 1128; *C.-B.* **1905**, I, 120, 121), in Handelsblei, Handelszinn. — LANGNESS u. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, 1524; *C.-B.* **1906**, **Ia**, 595). — PUSCHIN u. TRECHCINSKI (*J. russ. phys. Ges.* **37**, 828; *C.-B.* **1906**, **Ia**, 401), von Cu. — MENNICKE (*Elektrochem. Z.* **12**, 112, 136, 161, 180; *C.-B.* **1906**, **Ia**, 296), von Sn.

6. *Kolorimetrisch.* — OLIVIER (*Unveröffentlichte Methode*, vgl. DE KONINCK-MEINEKE Bd. II, S. 168); LEHMANN (*Arch. Hyg.* **43**, 116; *C.-B.* **1902**, II, 1071).

III. *Spezielle Verfahren zur Bestimmung des Antimons in bzw. von: 1. Arsen* (vgl. auch S. 428). — KOEHLER (*Arch. Pharm.* [3] 27, 406; *J. B.* **1889**, 2374); GARNIER (*Chem. Ztg.* **17**, Rep. 227; *C.-B.* **1893**, II, 495; *J. B.* **1893**, 2093); PILOTY u. STOCK (*Ber.* **30**, 1649; *J. B.* **1897**, 628); DENIGÈS (*Compt. rend.* **133**, 688; *C.-B.* **1901**, II, 1214; *Chem. N.* **88**, 261; *C.-B.* **1904**, I, 214) neben großen Mengen As; BARTHE (*J. Pharm. Chim.* [6] **25**, 104; *C.-B.* **1902**, I, 600); ROHMER (*Ber.* **34**, 33; *C.-B.* **1901**, I, 476); vgl. ferner Nr. 6. und 11.

2. *Blei.* — JANNASCH u. REMMLER (*Ber.* **26**, 1422); NISSENSON u. SIEDLER (*Chem. Ztg.* 27, 749; *J. B.* **1903**, 421; *C.-B.* **1903**, II, 601; *J. B.* **1893**, 2145); vgl. ferner Nr 6. und 12.

3. *Erze und Hüttenprodukte.* — ANGENOT (*Z. angew. Chem.* **17**, 521, 1274; *C.-B.* **1904**, I, 1429; II, 1071); REIMEN (*St. u. Eisen* **25**, 1359; *C.-B.* **1906**, I, 278), in Eisenerzen; SCHÄFER (*Z. anal. Chem.* **45**, 145; *C.-B.* **1906**, I, 1568), in schwefelhaltigen Erzen; R . . . (*St. u. Eisen* **25**, 1361; *C.-B.* **1906**, I, 280), in Eisenerzen; CLARK (*J. Soc. Chem. Ind.* **15**, 255; *J. B.* **1896**, 2107); BECK u. FISCHER (*Chem. N.* **80**, 259; *J. B.* **1899**, 499); NISSENSON u. MITTASCH (*Chem. Ztg.* **28**, 211; *J. B.* **1904**, 517; *C.-B.* **1904**, I, 1031), in Nickelspeise; HAMPE (*Chem. Ztg.* **1891**, 443; *J. B.* 1891, 2424); CARNOT (*Ann. Min.* [9] **1**, 303; *Compt. rend.* **114**, 587; *Chem. N.* **65**, 197; *J. B.* **1892**, 2525); BROWN (*J. Am. Chem. Soc.* **21**, 780; *J. B.* **1899**, 502; *C.-B.* **1899**, II, 631).

4. *Gold und Platin.* — DE KONINCK u. LECRENIER (*Z. anal. Chem.* **27**, (1888) 462; *J. B.* 1888, 2560).

5. *Kupfer.* — FINKENER (*J. Soc. Chem. Ind.* **8**, 733; *J. B.* **1889**, 2420); GIBB (*J. Soc. Chem. Ind.* 20, 184; *C.-B.* **1901**, I, 1065) neben As in Kupfer. Vgl. auch Nr. 6. und 12.

6. *Legierungen.* — ANGENOT (*Z. angew. Chem.* **17**, 521, 1274; *C.-B.* **1904**, I. 1429; II, 1071) in Leg. mit Sn, As, Pb und Cu; — THOMPSON (*J. Soc. Chem. Ind.* **15**, 179; *C.-B.* **1896**, I, 1082; *J. B.* **1896**, 2129) in Leg. mit Pb, Sn und Cu; — VAN BYLERT (*Ber.* **23**, (1890) 2968) in Leg. mit Sn und Ag; — RICHARDS (*J. Am. Chem. Soc.* **16**, 541; *J. B.* **1894**, 2548): in Pb- und Pb-Sn-Leg. durch Best. der D.; — FRÄNKEL (*Mitt. techn. Gewerbe-museum Wien* [2] 8, 334; *C.-B.* **1899**, I, 232; *J. B.* **1899**, 559) in Leg. mit Pb, Cu, P und Sn; — RICHARDS (*J. Franklin Inst.* **147**, 398; *J. B.* **1899**, 748) in Leg. mit Pb; — BURMANN (*Oesterr. Z. Berg.-Hüttenw.* **51**, 417: *J. B.* **1903**, 657; *C.-B.* **1903**, II, 806) in Leg. mit Pb und Sn.

7. *Organische Substanzen, Gewebe, Extrakte.* — NORTON u. KOCH (*J. Am. Chem. Soc.* 27, 1247; *C.-B.* **1905**, II, 1692); LEHMANN (*Arch. Hyg.* **43**, 116; *C.-B.* **1902**, II, 1071); MESSINGER (*Ber.* 21, (1888) 2910).

8. *Quecksilber.* — JANNASCH (*Z. anorg. Chem.* **12**, 132; *J. B.* **1896**, 2177); JANNASCH u. DEVIN (*Ber.* **31**, 2377; *J. B.* **1898**, 271; *C.-B.* **1899**, II, 1033); PRETZFELD (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, 198; *J. B.* **1903**, 680; *C.-B.* **1903**, I, 789).

9. *Tellur.* — GUTBIER (*Z. anorg. Chem.* **32**, 260; *C.-B.* **1902**, II, 1294).

10. *Zinn.* — ROHMER (*Ber.* **34**, 1565; *C.-B.* **1901**, II, 146); VORTMANN u. METZL (*Z. anal. Chem.* **44**, 525; *C.-B.* **1905**, II, 986); LOVITON (*C.-B.* **1888**, 645; *J. B.* **1888**, 2540); WARREN (*Chem. N.* **57**, 124; *J. B.* 1888, 2540); WARREN (*Chem. N.* **62**, 216; *J. B.* **1890**, 2417); MENGIN (*Compt. rend.* **119**, 224; *J. B.* **1894**, 2489); SEYDA (*Z. öffentl. Chem.* **3**, **364**; *J. B.* **1897**, 694); BORNEMANN (*Z. angew. Chem.* **1899**, 635; *C.-B.* **1899**, II, 403); RATNER (*Chem. Ztg.* **26**, 873; *C.-B.* **1902**, II, 1014); HENZ (*Z. anorg. Chem.* **37**, 1; *J. B.* **1903**, 481; *C.-B.* **1903**, II, 1257).

11. *Zinn und Arsen.* — LESSER (*Z. anal. Chem.* **1888**, 218; *J. B.* **1888**, 2540); CLARK (*J. Chem. Soc.* **61**, 424; *J. B.* **1892**, 2525); HAMPE (*Chem. Ztg.* **18**, 1900; *J. B.* **1894**, 2686); [illegible]ER (*Arch. Pharm.* **232**, 226; *J. B.* **1894**, 2384); DANCER (*J. Soc. Chem. Ind.* **16**, 403;

J. B. **1897**, 627); LONG, CARSON u. MACINTOSH (*J. Soc. Chem. Ind.* **21**, 748; *C.-B.* **1902**, II, 231); LONG u. CARSON (*J. Soc. Chem. Ind.* **21**, 1018; *C.-B.* **1902**, II, 821); WALKER (*J. Chem. Soc.* **83**, 184; *J. B.* **1903**, 480; *C.-B.* **1903**, I, 668); KOLB (*Z. angew. Chem.* **16**, 1034; *J. B.* **1903**, 480; *C.-B.* **1903**, II, 1395). — Vgl. auch S. 428.

12. *Zinn, Arsen, Blei, Kupfer und andere Metalle.* — SCHMIDT u. DREYER (*Chem. Ztg.* **1892**, 696; *J. B.* **1892**, 2555) (Sn, Pb, Cu). ANDREWS (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, 869; *J. B.* **1895**, 2871) (Sn, As, Pb). JANNASCH u. ROSE (*Z. anorg. Chem.* **9**, 194; *J. B.* **1895**, 2847) (Pb, Cu). JANNASCH (*Ber.* **27**, 3335; *J. B.* **1894**, 2489) (Pb, Cu, Ag, Cd, Co, Ni usw.). HALLOPEAU (*Bull. soc. chim.* [3] **17**, 170; *J. B.* **1897**, 634) (WO_3).

J. Verwendung des Antimons und der Antimonverbindungen. — Gepulvertes metallisches Antimon dient als Broncierungsmittel, gemischt mit Magnesium verwendet man es in der Feuerwerkerei. Eine Legierung mit Blei ist das Letternmetall (Hartblei), diejenige mit Zinn das Britanniametall, auch zur Darst. von anderen Legierungen wird es verwandt. Von Sb-Verbb. verwendet man das Sb_2S_3 zum Ausbringen von Au aus Ag-Erzen, zu Feuerwerks- und Zündholzsätzen, zum Vulkanisieren von Kautschuk, sowie in der Medizin (Kermes). Die letzteren beiden Verwendungen findet auch das Sb_2S_5. Antimonoxychlorid wurde früher als Medikament vielfach benutzt, ebenso der Brechweinstein. Letzterer findet auch jetzt noch Verwendung als Beizmittel in der Färberei und zum Zeugdruck, ist aber zum Teil durch andere Antimonverbb., wie Doppelfluoride, Fluoridsulfate oder Doppeloxalate verdrängt worden.

Antimon und Wasserstoff.

Mit Sicherheit ist bisher nur eine bei gewöhnlicher Temp. gasförmige Verb. SbH_3 bekannt, welche dem AsH_3 und PH_3 entspricht.

A. Fester Antimonwasserstoff (?). — 1. Bei der elektrolytischen Zers. des W. unter Benutzung eines Sb-Stabes als Kathode erhielt RUHLAND (*Schw.* **15**, (1815) 418) einen braunschwarzen Körper, den er für eine Verb. des Sb mit H hielt. — 2. Bei der Elektrolyse einer konz. NH_4Cl-Lsg. mit Sb als Kathode und einem Pt-Draht als Anode scheiden sich am Sb schwarze Flocken ab, welche MARCHAND (*J. prakt. Chem.* **34**, (1845) 383) für einen festen Antimonwasserstoff ansah; bei größerer Stromstärke tritt lebhafte Gasentw. auf, und die Gasblasen — nach MARCHAND selbstentzündlicher Antimonwasserstoff — verbrennen an der Luft mit weißer Flamme von lebhaftem Glanze unter schwacher Detonation. R. BÖTTGER (*J. prakt. Chem.* **68**, (1856) 374) fand, daß sich bei diesem Vorgange am negativen Pol H und NH_3, am positiven Chlorstickstoff ausscheiden, und daß dieser letztere es ist, welcher sich an der Luft explosionsartig zersetzt. — 3. Zersetzt man eine Legierung von 5 T. Zn und 1 T. Sb mit verd. H_2SO_4, so scheidet sich ein graphitartiges Pulver aus, aus dem sich ein spez. leichterer Teil durch Schlämmen trennen läßt; wäscht man diesen zur Entfernung von Sb_2O_3 mit Weinsäurelsg., trocknet ihn und erhitzt ihn auf 200°, so entwickelt er bei 200° H und zwar 0.00156 g auf 1 g Substanz, während eine Verb. von der Formel Sb_2H 0.0042 g H verlangen würde. Erhitzt man den Körper an der Luft, so verglimmt er zu Sb_2O_5, dem ZnO beigemengt ist. Verdd. SS. und Alkalien sind ohne Einw. Eine Legierung von 30 T. Zn und 1 T. Sb sowie Antimonkalium liefern nur metallisches Sb. WIEDERHOLD (*Pogg.* **122**, (1864) 481). — Eine nach WIEDERHOLD auf ähnliche Weise entstehende Antimonwasserstoffverb. erwies sich als Arsen. ENGEL (*Ber.* **7**, (1874) 121). — 4. Bei der Selbstzers. des flüss. SbH_3 entsteht kein fester Antimonwasserstoff. STOCK u. GUTTMANN (*Ber.* **37**, (1904) 885).

B. Antimonwasserstoff. SbH_3. — *Uebersicht:* a) *Bildung und Darstellung*, S. 668. — b) *Reinigung und Reindarstellung*, S. 669. — c) *Physikalische Eigenschaften*, S. 669. — d) *Zerfall in Sb und H*, α) des flüssigen, S. 669, — β) des gasförmigen. 1. Bei niederer oder gewöhnlicher Temp., S. 670. — 2. Explosiver Zerfall, S. 671. — 3. Zersetzung durch Hitze, S. 671. — e) *Chemisches Verhalten*. S. 672. — f) *Bestimmung der Zusammensetzung*, S. 677.

Wurde fast gleichzeitig von L. THOMPSON u. VON PFAFF im Jahre 1837 entdeckt. THOMPSON veröffentlichte seine Arbeit sechs Monate früher als PFAFF. Das flüssige, resp. feste SbH_3 wurde zuerst in (ziemlich) reinem Zustande von OLSZEWSKI (*Monatsh.* **7**, (1886) 371) dargestellt, völlig rein, auch in gasförmigem Zustande von St[illegible] 2329). Prioritätsdiskussion vgl. OLSZEWSKI (*Ber.* **34**, (1901) [illegible]

a) *Bildung und Darstellung.* — 1. *Aus Antimonlegierungen* und verd. HCl oder H_2SO_4: Antimonzink, THOMPSON (*Phil. Mag. J.* **10**, (1837) 353; *J. prakt. Chem.* **11**, (1837) 369); Antimonkalium, SCHIEL (*Ann.* **104**, (1857) 223); Antimonnatriumamalgam, VAN BYLERT (*Ber.* **23**, (1890) 2968); Antimonmagnesium, HUMPERT (*J. prakt. Chem.* **94**, (1865) 398); aus konz. HCl und Antimonblei, v. D. PLANITZ (*Ber.* **7**, (1874) 1664); aus HBr und Sb-haltigem Pb entsteht SbH_3. HARDING (*Ber.* **14**, (1881) 2092). Vgl. ferner unten, STOCK u. DOHT. Antimonnatriumamalgam liefert auch schon bei der Behandlung mit Wasser SbH_3, POLECK u. THÜMMEL (*Ber.* **16**, (1883) 2444); Antimonkalium liefert hierbei reinen Wasserstoff, CAPITAINE (*J. Pharm.* **25**, (1839) 516), ebenso Antimonzink, COOKE, Ba- (Sr-, Ca-) Antimonid werden durch W. unter B. von SbH_3 zersetzt, CARON (*Compt. rend.* **48**, (1859) 440; *Ann.* **111**, (1859) 114). — Man behandelt eine Legierung von gleichen Teilen Zn und Sb, THOMPSON, CAPITAINE, von drei T. Zn und zwei T. Sb, LASSAIGNE (*J. Chim. méd.* **16**, (1839) 638; **17**, (1840) 440); OLSZEWSKI (*Monatsh.* **7**, (1886) 373), mit verd. H_2SO_4 (gleiche Teile H_2SO_4 und H_2O). OLSZEWSKI verwendet die Legierung in gepulvertem Zustande, BARTELS (*Inaugural-Diss. Berlin* **1889**) in Form kleiner Platten von 1.5 mm Dicke; verwendet man die Legierung in Stücken, so entweicht nur im Beginn der Einw. SbH_3-haltiger H; nach kurzer Zeit entwickelt sich reiner Wasserstoff. OLSZEWSKI. Eine Legierung von zwei Teilen Zn und drei T. Sb entwickelt nur sehr träge SbH_3. LASSAIGNE. Antimonzink liefert mit HCl behandelt ein an SbH_3 sehr armes Gas. VOGEL (*J. prakt. Chem.* **13**, (1838) 57). Nach HUMPERT beträgt der Gehalt an SbH_3 vier bis fünf Volumproz., nach SCHIEL sowie OLSZEWSKI gleichfalls nur wenige %, während die Hauptmenge des entwickelten Gases (wie auch bei den weiter unten angeführten Methoden) aus H besteht. Die gegenteiligen Angaben von LASSAIGNE u. CAPITAINE sind unrichtig. Nach STOCK u. DOHT (*Ber.* **35**, (1902) 2270) geben Antimon-Zink-Legierungen ein Gas, das nur Bruchteile eines Volumproz. SbH_3 enthält. Die Art der angewandten S. ist von keinem sehr erheblichen Einfluß, verd. H_2SO_4 liefert die beste Ausbeute (0.98 Vol. %). Auch Na-Sb-Legierungen geben keine bessere Ausbeute. Vorzügliche Ausbeuten werden dagegen erhalten durch Anwendung einer unreinen Ca-Sb-Legierung, die durch Zusammenschmelzen von 40 T. gepulvertem Sb, 100 T. sorgfältig entwässertem $CaCl_2$ und 100 T. metallischem Na im Eisentiegel erhalten wird. (Dieselbe enthält noch NaCl). Zersetzt man diese Legierung mit verd. HCl unter Kühlung, so erhält man ein Gas mit 9 bis 16 Vol. Proz. SbH_3. Dasselbe ist jedoch mit etwas CO_2 verunreinigt und zerfällt daher leicht. Ersetzt man das Ca durch Ba oder Sr, so verschlechtert sich die Ausbeute. STOCK u. DOHT. Chemisch reines Antimoncalcium liefert mit Säuren kein SbH_3. MOISSAN (*Compt. rend.* **127**, (1898) 584). — Nicht geeignet zur Darstellung von SbH_3 sind Legierungen des Sb mit Al, Fe, Pb oder Tl, welche entweder nur wenig Gas liefern (Fe) oder ein Gas, welches nur Spuren von Sb enthält (Pb, Tl). Die besten Ausbeuten an reinem SbH_3 erhält man durch Eintragen einer Legierung von 33 % Sb und 67 % Mg (s. d.) in durch eine Kältemischung gut gekühlte, ausgekochte, verd. HCl (bis 14 Vol. Proz. neben reinem H). STOCK u. DOHT (*Ber.* **35**, (1902) 2270).

2. *Durch Einwirkung von nascierendem Wasserstoff auf eine Sb-haltige Lsg.* — *a*) *Bei Gegenwart von Säuren.* — Bei der Behandlung von Zn, THOMPSON, PFAFF (*Pogg.* **42**, (1837) 339), Mg, ROUSSIN (*Z. anal. Chem.* **6**, (1867) 100), SEUBERT u. SCHMIDT (*Ann.* **267**, (1892) 237), Al, BÖTTGER (*Jahrb. Phys. Ver. Frankfurt* 1878/79, 16; *C.-B.* **1880**, 719; *J. B.* **1880**, 1279) mit verd. HCl oder H_2SO_4, welche eine Verb. des Sb mit O oder Cl oder auch Antimonylkaliumtartrat gelöst oder beigemengt enthalten. THOMPSON, PFAFF, VOGEL, SIMON (*Pogg.* **42**, (1837) 563). SbH_3 bildet sich auch bei der Einw. von Zn und HCl auf Kermes, SIMON, auf Sb_2S_3, SKEY (*Chem. N.* **34**, 147; *J. B.* **1876**, 211). Fe statt Zn liefert keine Spur SbH_3, DUPASQUIER (*Compt. rend.* **14**, (1842) 514); THIELE (*Ann.* **265**, (1891) 62), Sn sehr wenig. Auch bei diesen Verfahren wird nur ein kleiner Teil des Sb in SbH_3 verwandelt, die Hauptmenge wird metallisch ausgeschieden. JAQUELIN (*Compt. rend.* **16**, (1843) 31). Das metallisch abgeschiedene Sb verhält sich zu dem in SbH_3 verwandelten wie 92 : 8 bis 96 : 4. RIECKHER (*N. Jahrb. Pharm.* **28**, 10; *J. B.* **1867**, 255). In dem Gasgemenge, welches man durch Zusatz einer Lsg. von $SbCl_3$ zu Zn und verd. H_2SO_4 erhält, soll die Menge des SbH_3 zehn bis zwölf Volumproz. betragen. HUMPERT (J. prakt. Chem. **94**, (1865) 398). Ein an SbH_3 sehr reiches Gasgemenge, welchem sich die Wände des Gefäßes mit metallischem Sb beschlagen, 'd erhalten, wenn man eine konz. Lsg. von $SbCl_3$ in HCl auf granuliertes gepulvertes Zn tröpfeln läßt. JONES (*J. Chem. Soc.* **29**, (1876) 641;

J. B. **1876**, 267). — Eine Kombination von Verfahren 1) und 2) verwendet CAPITAINE, indem er eine Legierung von zwei T. Zn mit einem T. Sb mit verd. H_2SO_4 behandelt, in welcher Sb_2O_3 verteilt ist; dieser Zusatz von Sb_2O_3 fördert jedoch nach SCHIEL die B. von SbH_3 nicht wesentlich. — Bei der Einw. von gasförm. HJ auf trockenes Antimonnatrium oder Antimonzink bildet sich kein SbH_3, auch nicht bei der Einw. von H_2S auf Antimonnatrium. HUMPERT.

β) *Unter Verwendung von Natriumamalgam.* — Man behandelt ein Gemenge von 400 T. 2%igem Na-Amalgam mit 8 T. frisch reduziertem Sb mit W. und leitet einen CO_2-Strom durch das Entwicklungsgefäß. POLECK u. THÜMMEL, BRUNN. — Man läßt eine ziemlich konz. Lsg. von $SbCl_3$ auf Na-Amalgam einwirken. HUMPERT. — Bei der Einw. von Na-Amalgam auf Antimonylkaliumtartrat entsteht ein Gas, welches $AgNO_3$-Papier schwärzt. FLÜCKIGER (*Arch. Pharm.* [3] 27, (1889) 27).

Aus alkal. Sb-Lsgg. wird weder durch Zn, FLEITMANN (*Ann.* 77, (1851) 126), HAGER (*Z. anal. Chem.* **11**, (1872) 82), noch durch Al, GATEHOUSE (*Chem. N.* 27, 189; *Z. anal. Chem.* **12**, (1873) 311), SbH_3 entwickelt.

b) *Reinigung und Reindarstellung.* — Man trocknet das Gasgemenge durch Leiten über $CaCl_2$; als Sperrflüssigkeit eignet sich besonders Petroleum, weniger Hg oder H_2O. BRUNN (*Ber.* 22, (1889) 3205). Von festen Trockenmitteln kann man außer $CaCl_2$ (kalkfreiem!) auch P_2O_5 benutzen. Alkalihydroxyde und -karbonate, $Ba(OH)_2$ und $Ca(OH)_2$ wirken zersetzend, doch nimmt die zersetzende Wirkung mit der Zeit ab. Ueber die Art der Zers. vgl. S. 673 f. Natronkalk spaltet schon in kurzer Zeit unter Selbsterwärmung. STOCK u. GUTTMANN (*Ber.* **37**, (1904) 885). Die Trennung von H geschieht durch Verflüssigung. STOCK u. DOHT verfuhren derart, daß sie eine Legierung von 25% Sb und 75% Zn (oder eine andere, hierfür geeignete Legierung, vgl. Darst. 1, STOCK u. DOHT) mit einigen ccm Weinsäure, dann mit verd. HCl übergossen und das sich entwickelnde Gemisch von SbH_3 und H durch ein in flüssige Luft tauchendes U-Rohr leiteten. Der SbH_3 setzt sich unmittelbar unter der Einleitungsstelle als fester, weißer Ring, gelegentlich auch in farblosen, kleinen Kristallen an, und schmilzt bei höherer Temp. zu einem farblosen Tropfen, der ohne Rückstand verdampft.

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Farblos. — Geruch sehr charakteristisch, dumpfig, schwach an H_2S erinnernd, ganz verschieden von AsH_3 und PH_3. STOCK u. DOHT (*Ber.* **34**, (1901) 2344). Aeltere Angaben über den Geruch: Riecht eigentümlich, PFAFF, OLSZEWSKI, ekelerregend, LASSAIGNE, JONES. Den von THOMPSON angegebenen Knoblauchgeruch führt PFAFF auf einen Gehalt von AsH_3 zurück. Geruchlos, CAPITAINE; das Gasgemenge, welches durch Einw. von verd. H_2SO_4 auf Antimonzink entsteht, ist geruchlos, BARTELS. — Schmeckt äußerst unangenehm, JONES; über die giftigen Eigenschaften vgl. S. 663. — Erstarrt in flüssigem Aethylen zu einer schneeweißen Masse, OLSZEWSKI, beim Abkühlen mit flüssiger Luft zuweilen in Kristallen, STOCK u. DOHT. Bleibt bei −102.5°, dem Sdp. des C_2H_4, noch fest. Schmp. −91.5°, OLSZEWSKI, −88°, STOCK u. DOHT. Sdp. −18°, OLSZEWSKI, STOCK u. DOHT. — D.D. des flüssigen SbH_3: $D.^{-25}$ 2.26; $D.^{-50}$ 2.34; des gasförmigen: $D.^{15}$ 4.360, bezog. auf Luft, d. h. 2.95% höher, als berechnet. STOCK u. GUTTMANN (*Ber.* **37**, (1904) 885). — Löst sich bei Zimmertemp. in 5 Vol. H_2O; abweichende, ältere Angaben von JONES sind unrichtig, da man keinen reinen SbH_3 hatte. STOCK u. GUTTMANN (*Ber.* **37**, (1904) 885). In 1 Vol. A. lösen sich 15 Vol. SbH_3, auch Ae., C_6H_6 und Petroläther lösen reichlich, doch findet in den organischen Lösungsmitteln schneller Zers. statt, als in W. Bei weitem am besten löst CS_2, nämlich 250 Vol. bei 0°. Eine chemische Verb. bildet sich hierbei nicht, da beim Kochen wieder SbH_3 entweicht und CS_2 hinterbleibt. STOCK u. GUTTMANN. — Die Bildungswärme des SbH_3 ist stark negativ, sie beträgt −81.8 Kal. BERTHELOT u. PETIT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **18**, 65; *J. B.* **1889**, 244).

d) *Zerfall in Antimon und Wasserstoff.* — Derselbe tritt sehr leicht ein. — α) *Zersetzung des flüssigen SbH_3.* — Zersetzt sich teilweise in flüssigem Zustande bei sehr niederer Temp. OLSZEWSKI; flüssiger SbH_3 zersetzt sich viel schneller als gasförmiger. STOCK u. GUTTMANN. Zwei Versuche

ergaben als Tempp. der beginnenden Zers. —65° und —56°. OLSZEWSKI. Die Zers. ist innerhalb 24 Stunden beendet; ein SbH_3 mit niederem Gehalt an H bildet sich hierbei nicht. STOCK u. GUTTMANN. — Ueber explosionsartige Zers. von flüssigem SbH_3 vgl. S. 671.

β) Zersetzung des gasförmigen SbH_3. — 1. *Bei niederer oder gewöhnlicher Temperatur.* — Gasförmiger reiner SbH_3 zersetzt sich teilweise auch bei Temperaturen, die nur wenig über seinem Sdp. (—18°) liegen. OLSZEWSKI. Nach HUMPERT, sowie JONES zersetzt sich SbH_3 bei gewöhnl. Temp. nur, wenn er nicht stark mit H verdünnt ist; diese Angaben sind jedenfalls unrichtig. Bei Luftabschluß ist SbH_3 in gut ausgespülten, alkalifreien Gläsern stundenlang haltbar; Ggw. von Luft bewirkt aber momentane Abscheidung von Sb. Aehnlich wirkt lufthaltiges W., während ausgekochtes W. wirkungslos ist. STOCK u. DOHT (*Ber.* **34**, (1901) 2343). Licht ist, entgegen alten Angaben von LASSAIGNE, auf den Selbstzerfall ohne Einw., STOCK u. DOHT, STOCK u. GUTTMANN, ebensowenig der durch Glas gehende Teil der Radiumstrahlen. Feuchtigkeit ist von großem Einfluß: bei Ggw. von Wasserdampf ist das Gas innerhalb 24 Stunden zersetzt. STOCK u. GUTTMANN. — Von besonderem Interesse ist die *Geschwindigkeit* der Selbstzers. des SbH_3. Sie verläuft je nach der Art des Gefäßes verschieden schnell. Trocken und in gut gereinigten Glas- oder Quarzgefäßen zerfällt in 24 Stunden nur ein kleiner Bruchteil eines Proz.; dann aber steigert sich die Zersetzungsgeschwindigkeit sehr erheblich. In einem von vornherein mit einem Sb-Spiegel belegten Gefäße zersetzen sich im Laufe eines Tages bei gewöhnl. Temp. 90%. Aehnlich wie Sb-Spiegel wirken solche von As, Ag, oder Hg, sowie Mattätzung des Glases. STOCK u. GUTTMANN (*Ber.* **37**, (1904) 885). Vollzieht sich die Selbstzersetzung in einem sorgfältig gereinigten Glasgefäße, so hat die Zersetzungskurve die Gestalt eines S. Die Zers. beginnt immer an einer unebenen Stelle des Glasgefäßes, z. B. da, wo der letzte Tropfen W. verdunstet ist, selbst wenn man mit bloßem Auge dort keine Unebenheit mehr bemerkt. Ist das Zersetzungsgefäß durch Anätzen mit HFl künstlich rauh gemacht, so ist der untere Teil des S weniger ausgebildet und die Kurve steigt zu Anfang gleich stärker an. Sehr ähnlich wie die angeätzte Glaswand wirkt ein auf derselben befindlicher As-Spiegel. Aus den erhaltenen Kurven geht hervor, daß die Zers. erst regelmäßig wird, wenn die Gefäßwand sich mit einem Sb-Spiegel überzogen hat; die Art des Sb-Spiegels ist aber nicht gleichgültig: hat man denselben durch Erhitzen von SbH_3 erzeugt, so ist der untere Teil des S immer noch bemerkbar, wenn auch viel geringer als bei Anwendung einer As- oder gar glatten Glaswand; hat man ihn aber durch Stehenlassen von SbH_3 in der Kälte erzeugt, so verschwindet der untere Teil des S so gut wie vollständig, und die Kurve nimmt eine rein parabolische Form an. Läßt man übrigens den in der Kälte erhaltenen Sb-Spiegel einige Tage in der Kälte stehen, so ähnelt die Kurve wieder derjenigen, welche man durch einen in der Hitze erhaltenen Sb-Spiegel erhält. Jedenfalls hat beim Stehen der Spiegel von amorphem, schwarzem As eine Umwandlung in die metallische Modifikation erfahren, und die Zers. wird erst wieder regelmäßig, wenn eine gewisse Menge des Zersetzungsproduktes ausgeschieden ist. STOCK u. GUTTMANN (*Ber.* **37**, (1904) 901). — STOCK, GOMOLKA u. HEYNEMANN (*Ber.* **40**, (1907) 532) untersuchten den Einfluß der Antimonschicht auf die Zers. des SbH_3 ausführlicher unter Zuhilfenahme des Mikroskops. Sie fanden, daß die Wirksamkeit der Spiegel eine sehr verschiedene ist, je nachdem dieselben dargestellt wurden durch Erwärmen von SbH_3, oder durch Sublimieren von Sb im Vakuum und Kondensieren des Dampfes bei der Temp. der flüssigen Luft, wobei schwarzes Sb (S. 654) entsteht, oder schließlich bei Verwendung von Spiegeln aus der metallischen Modifikation. Die Wirksamkeit der Spiegel hängt nicht nur von der Größe der Spiegeloberfläche ab, sondern auch von deren Gestalt. Sobald die verschiedenen Spiegel jedoch durch Zers. einer größeren Menge SbH_3 eine gewisse Dicke erreicht haben, wird ihre Wirksamkeit ziemlich identisch; alsdann bleibt sie auch bei weiterer Zers. ziemlich konstant. — Beimengungen von H sind auf den Reaktionsverlauf ohne Einfluß; der bei der Rk. gebildete H verändert daher den Gang der Zers. nicht. Sauerstoff dagegen übt eine „vergiftende“ Wirkung auf Sb-Spiegel (nicht auf solche von schwarzem Sb) aus, an welchen SbH_3 zerfällt. Derartig vergiftete Spiegel bleiben dann in Berührung mit SbH_3 eine Zeitlang unwirksam, „erholen“ sich aber schnell wieder und zeigen dann sogar eine etwas größere Wirksamkeit. Diese ist nicht auf die Ggw. von W.-Dampf zurückzuführen; die Vergiftung rührt nicht von Oxydation her. — Der Temp.-

Koeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit beträgt bei 15 bis 25° 2.050, bei 25 bis 35° 1.909. Die relative Zersetzungsgeschwindigkeit wächst mit sinkender SbH_3-Konzentration; bei 25° ist sie ungefähr umgekehrt proportional der Wurzel aus der SbH_3-Konzentration. STOCK, GOMOLKA u. HEYNEMANN. — STOCK u. GUTTMANN betrachteten anfangs die Zers. als abhängig von der Diffusion. Dieselbe fände nur bei direkter Berührung des Gases mit dem ausgeschiedenen Sb statt, hierbei aber augenblicklich. BODENSTEIN (*Z. physik. Chem.* **49**, (1904) 41, auch *Ber.* **37**, (1904) 1361) hält die Auffassung des Zersetzungsprozesses als eines Diffusionsvorganges für nicht nachgewiesen. Der Vorgang könne mit demselben Rechte als ein Fall von „Autokatalyse" aufgefaßt werden, bei dem der Autokatalysator durch den Vorgang selbst entsteht; die Selbstzersetzung stehe dann in Abhängigkeit von der Oberflächengröße des ausgeschiedenen Sb. STOCK u. GUTTMANN (*Ber.* **38**, (1904) 1957) verweisen jedoch darauf, daß die abgesetzte Sb-Schicht ziemlich dick und nicht porös sei, ihre Oberfläche also nicht proportional der abgeschiedenen Menge wachse. — Diskussion zwischen STOCK u. BODENSTEIN darüber, ob die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit diejenige einer chemischen Rk. oder einer Diffusion sei: Siehe *Z. physik. Chem.* **50**, (1905) 111, 611. Aus den experimentellen Resultaten von STOCK, GOMOLKA u. HEYNEMANN folgern schließlich STOCK und BODENSTEIN gemeinsam (*Ber.* **40**, (1907) 570), daß die Zersetzung des SbH_3 in zwei Phasen verläuft: 1. einer physikalischen, schnell verlaufenden Adsorption von SbH_3 im Sb, und 2. in einer langsam verlaufenden chemischen Rk., deren chemischer Charakter durch den hohen Temperaturkoeffizienten bewiesen ist. Die nachherige Diffusion des entstehenden H erfolgt wieder augenblicklich. Der Zerfall läßt sich ausdrücken durch die Gleichung: $-\frac{dC}{dt} = k\,C^p$, in welcher C die Gaskonzentration und p eine Konstante vom ungefähren Werte 0.5 oder 0.6 ist, mit dem Integral $k = \frac{1}{(1-p)(t_2-t_1)} \cdot (C_1^{1-p} - C_2^{1-p})$. STOCK u. BODENSTEIN. Der weitere Inhalt dieser Abhandlungen ist für die spezielle Chemie des SbH_3 von geringerem Interesse als für die Theorie der katalytischen Reaktionen im allgemeinen. Es wird daher auf physikalisch-chemische Lehrbücher verwiesen. — Ueber die Einw. von HCl auf die Zersetzungsgeschwindigkeit, vgl. S. 673 unter *e*).

2. *Explosiver Zerfall.* — Gasförm. SbH_3 explodiert schon bei gewöhnl. Temp. bei lokaler Ueberhitzung, häufig beim Zuschmelzen von Kapillaren, durch welche in ein Gefäß SbH_3 eingeleitet wurde, also beim Glühendmachen einer Stelle eines mit SbH_3 gefüllten Gefäßes. STOCK u. GUTTMANN. Im allgemeinen erfolgt die Explosion, wenn bei Atmosphärendruck die Temp. 200° überschritten wird, beim Verdampfen von flüssigem SbH_3 jedoch zuweilen auch ohne Temp.-Erhöhung. STOCK, GOMOLKA u. HEYNEMANN. Dieselbe setzt sich auch durch sehr dünne Kapillaren fort, diejenige des gasförm. SbH_3 greift auch auf noch in flüssigem Zustande befindliches über, welches sich dabei mit dunkelroter Flamme zersetzt. Glasgefäße werden hierbei mit lautem Knall zertrümmert, doch ist die Kraft der Explosion nicht groß und die Temp. so niedrig, daß sich der freiwerdende H nicht entzündet und das entstehende Sb nicht oxydiert wird. STOCK u. GUTTMANN. — Auch der elektrische Funke bewirkt momentane, völlige Zers. unter Explosion, auch wenn das Gas mit 40% H verdünnt ist; sind 75% H zugegen, so explodiert das Gemenge nicht mehr. Das Sb scheidet sich bei der Explosion als graues Pulver ab, während der durch Zers. mittels Hitze hervorgerufene Sb-Spiegel den Glanz des Hg besitzt. STOCK u. DOHT (*Ber.* **34**, (1901) 2343).

3. *Zersetzung durch Hitze.* — Die Zersetzung des SbH_3 in jenem Gasgemenge, welches aus Na-Amalgam, Sb und H_2O entsteht, beginnt bei 150°. BRUNN. Die Zers. des reinen SbH_3 ist oberhalb 150° lebhaft. STOCK u. DOHT (*Ber.* **34**, (1901) 2273). Da die Zers.-Temp. des AsH_3 bei 230° liegt, so kann man dadurch, daß man ein Gemenge der beiden Gase durch eine auf 200° erhitzte Röhre leitet, den SbH_3 beseitigen. BRUNN. — Leitet man das bei der Darst. entstehende Ge-

menge von SbH_3 und H durch ein glühendes Rohr, so wird der SbH_3 vollständig gespalten; das Rohr beschlägt sich vor und hinter der erhitzten Stelle mit einem glänzenden, zinnweißen Sb-Spiegel. Ueber eine hierauf beruhende Methode zur Best. des Sb vgl. VAN BYLERT (*Ber.* **23**, (1890) 2968). Ueber diesen *Antimonspiegel* vgl. „Analytisches", S. 663.

e) *Chemisches Verhalten.* α) *Gegen Sauerstoff.* — O resp. Luft zersetzen in 24 Stunden nach: $2SbH_3 + 3O = 2Sb + 3H_2O$. Da inzwischen ein Teil des SbH_3 der Selbstzersetzung anheim fällt, so bildet sich als Nebenprod. auch H. Es entsteht hierbei die schwarze Modifikation des Sb; arbeitet man bei —90°, so bildet sich gelbes Sb (vgl. S. 655). Bei der Temp. der flüssigen Luft ist keine Veränderung zu bemerken; das SbH_3 sinkt in flüss. Luft als weiße, flockige M. zu Boden und bleibt nach dem Verdampfen unangegriffen zurück. STOCK u. GUTTMANN. — Der elektrische Funken bewirkt in einem Gemenge von SbH_3 und O lebhafte Verpuffung, THOMPSON (diese erfolgt jedoch auch ohne Beimengung von Luft, vgl. oben). — Entzündet man das in einer Glocke enthaltene Gas bei Zutritt von Luft, so bilden sich weiße Flocken von Sb_2O_3; metallisches Sb wird nicht abgeschieden; Unterschied von AsH_3. VOGEL, BUCHNER, vgl. jedoch oben, „explosiver Zerfall". — Das aus einer Glasrohrspitze ausströmende Gas verbrennt beim Entzünden mit blaßblaugrüner Flamme zu Sb_2O_3, das einen dicken, weißen Nebel bildet. Glas oder Porzellan, dicht an die Flamme gehalten, bedecken sich mit ähnlichen Flecken wie beim AsH_3. THOMPSON. Ueber diese Flecken vgl. S. 664.

β) Gegen H_2O *und* H_2O_2. — Vgl. oben unter „*Zerfall*" (d). — Aeltere Angaben von PFAFF werden durch obiges selbstverständlich. — H_2O_2 zersetzt rasch. STOCK u. GUTTMANN.

γ) *Gegen N und N-Verbindungen.* — Stickstoff, STOCK u. GUTTMANN, sowie NH_3, SIMON, ist auf SbH_3 ohne Einw. Durch reines NH_3 wird SbH_3 im Dunklen nicht verändert; ist das NH_3 unrein, so tritt namentlich im Lichte Zers. ein. BARTELS. Trotz der Indifferenz des NH_3 wird die Zers. des SbH_3 bei Ggw. von NH_3 sehr beschleunigt und verläuft beim Erhitzen unter Explosion. STOCK u. GUTTMANN. — N_2O und NO wirken ähnlich wie Sauerstoff. STOCK u. GUTTMANN. Mit NO ist die Rk. innerhalb 24 Stunden beendet; sie verläuft nach: $6NO + 2SbH_3 = 3N_2O + 3H_2O + 2Sb$, sowie nach: $3NO + 2SbH_3 = 3N + 3H_2O + 2Sb$, in untergeordnetem Maße auch nach: $3NO + 5SbH_3 = 3NH_3 + 3H_2O + 5Sb$. — Heiße HNO_3 oxydiert mit H verd. SbH_3 zu Sb_2O_5. ANSELL (*Chem. Soc. Quart. J.* **5**, 210; *J. B.* 1852, 734). Starke HNO_3 bewirkt Explosion vom reinen SbH_3. STOCK u. GUTTMANN.

δ) *Gegen S und S-Verbindungen.* — S wirkt im zerstreuten Tageslicht auf mit H verd. SbH_3, auch beim Erwärmen auf 100° nur langsam, bei Sonnenlicht, elektrischem Licht, Magnesiumlicht, sowie beim Erwärmen über 100° schnell nach: $2SbH_3 + 6S = Sb_2S_3 + 3H_2S$. Diese Rk. ist sehr empfindlich: das aus 0.0001 g Sb durch Einw. von Zn und H_2SO_4 entstehende Gasgemenge verleiht dem S noch eine deutliche Orangefärbung. Die Ggw. von AsH_3 beeinträchtigt die Rk. nicht. JONES. Unverdünnter SbH_3 reagiert mit feinverteiltem S schnell unter B. von H_2S, Sulfid und Sb. STOCK u. GUTTMANN. — H_2S ist auf reines SbH_3 ohne Einw. eine gegenteilige Angabe von BRUNN ist wohl auf Verwendung von unreinem SbH_3 zurückzuführen. STOCK u. GUTTMANN. Im Sonnenlicht erfolgt Einw. nach: $2SbH_3 + 3H_2S = Sb_2S_3 + 12H$. H_2S-Wasser wirkt nicht ein, SIMON. — Leitet man SbH_3 durch konz. H_2SO_4, so scheidet sich ein schwarzer, metallischer Nd. ab, während sich H_2S, aber nicht SO_2 bildet. HUMPERT, BARTELS. Nach BARTELS ist der schwarze Körper Sb, nach HUMPERT eine Sb-H-Verb., zuweilen vermischt mit Antimonsulfid. — Auch [illegible] zersetzend. BRUNN.

ε) *Gegen Cl und Cl-Verbindu*[illegible] reinen SbH_3 unter
tarkem Knall, Feuererscheinun[illegible] auch Cl-Wasser

bewirkt in reinem SbH_3 Explosion. STOCK u. GUTTMANN. Auf mit H verd. SbH_3 wirkt Cl bei gewöhnl. Temp. nur langsam ein unter B. von etwas $SbCl_3$; auch bei Ueberschuß des SbH_3 scheidet sich kein Sb ab. VOGEL, BUCHNER. Durch den elektrischen Funken verpufft das Gemenge. THOMSON. Auch das verd. Gas wird beim Durchleiten durch Cl-Wasser fast völlig zersetzt unter B. von HCl und Antimonoxychlorid. SIMON. — Gasförmiges HCl erhöht die Zersetzungsgeschwindigkeit des SbH_3, ist also nach der Darst. des letzteren durch W. sorgfältig zu absorbieren. STOCK u. GUTTMANN.

ζ) *Gegen Br und J.* — Br reagiert mit reinem SbH_3 in Dampfform sowie flüssig augenblicklich, jedoch ohne äußere Erscheinung, STOCK u. GUTTMANN, Bromwasser absorbiert aus verd. SbH_3 allen SbH_3 unter Ausscheidung weißer Flocken. SIMON. — Jod bildet mit reinem SbH_3, wenngleich viel langsamer als Br, HJ und Antimonjodid. STOCK u. GUTTMANN. Leitet man ein Gemenge von SbH_3 und H über J, so wird das SbH_3 vollständig zersetzt und reiner H entweicht. BRUNN (*Ber.* **21**, (1888) 2548). Nach HUSSON bildet sich beim Durchleiten des Gasgemisches durch eine noch warme Röhre, in welcher Jod durch Erhitzen verteilt wurde, ein orange bis braun gefärbter Ring, der beim Erhitzen unter Entw. roter Dämpfe verschwindet, während ein wenig metallisches Sb zurückbleibt. — Durch J in alkohol. Lsg. wird die Hauptmenge des SbH_3 zurückgehalten; es setzen sich weiße Flocken ab, welche sich bei fortgesetztem Durchleiten des Gases braun und schwarz färben und sich schließlich in metallisches Sb verwandeln; die überstehende, wasserhelle Flüssigkeit ist frei von Sb. SIMON.

η) *Gegen B-, P- und Sb-Halogenide.* — BBr_3 gibt, im Gegensatz zum AsH_3, keine Verb. mit SbH_3. STOCK u. GUTTMANN. — PCl_3 wirkt nicht ein, PCl_5 nur wenig unter B. von PCl_3, $SbCl_3$ und HCl. MAHN (*Jenaische Z.* 5, 162; *J. B.* **1869**, 286). — P_2J_4 reagiert zunächst nach: $3P_2J_4 + 4SbH_3 = 4PH_3 + 4SbJ_3 + 2P$, worauf dann SbJ_3 weiter reagiert. Die Einw. von PJ_3 ist noch verwickelter, hierbei entsteht zunächst u. a. P_2J_4. STOCK u. GUTTMANN. — Antimonhalogenide reagieren, z. B. nach: $SbH_3 + SbJ_3 = 2Sb + 3HJ$. STOCK u. GUTTMANN.

ϑ) *Gegen CO_2, CS_2 und Merkaptan.* — CO_2 ist ohne Einw. auf SbH_3. Läßt man den elektrischsn Funken mehrere Stunden lang durch ein Gemenge von SbH_3 und CO_2 schlagen, so reagieren dieselben nach: $2SbH_3 + 3CO_2 = 2Sb + 3H_2O + 3CO$. STOCK u. GUTTMANN. — CS_2 ist ein vorzügliches Lösungsmittel für SbH_3, vgl. S. 669. Leitet man mit H verd. SbH_3 durch CS_2 und dann durch ein glühendes Glasrohr, so setzt sich am Anfang des Rohres Antimonsulfid, am Ende etwas S und sehr wenig C ab und das austretende Gasgemenge besteht aus H_2S, H, etwas CS_2-Dampf und Methan. SCHIEL (*Ann.* **104**, (1857) 223). — Merkaptan wird unter Abscheidung eines schwarzen Pulvers zers. JONES.

ι) *Gegen Alkali- und Erdalkalihydroxyde.* — Vgl. auch S. 669, Trockenmittel für SbH_3. — Leitet man SbH_3 über festes KOH, so wird er zersetzt, und zwar vollständig bei genügender Länge (10 cm) der KOH-Schicht; das KOH überzieht sich mit einer metallglänzenden Schicht, die sich bei der Behandlung des KOH mit W. in Form schwarzer Flocken abscheidet, welche bei dem Versuch, sie auf einem Filter zu sammeln, verschwinden. Das farblose Filtrat enthält Sb. Auch durch Liegen an der Luft werden die KOH-Stücke wieder farblos. Der metallische Ueberzug, vermutlich Antimonkalium, geht in beiden Fällen in Kaliumantimonat über. DRAGENDORFF (*Z. anal. Chem.* 5, (1866) 200). — Wss. Lsgg. von NH_3 oder von fixen Alkalien bewirken raschen Zerfall, STOCK u. GUTTMANN. Auch sehr verd. KOH wirkt zersetzend, BRUNN; KOH, D.1.25, zersetzt das Gas nicht vollständig.

DRAGENDORFF. — Leitet man (mit H verd.) SbH_3 durch wss. KOH oder NaOH, so wird die Flüssigkeit zuerst gelbbraun, dann braun, und schließlich scheidet sich ein schwarzer, glänzender Nd. aus. JONES, BARTELS. Die braune Lsg. wird an der Luft rasch farblos, auch reduziert sie $KMnO_4$ augenblicklich. JONES. Der schwarze Körper ist frei von Alkalimetall, er enthält dagegen O und wahrscheinlich auch H. Der Sb-Gehalt entspricht annähernd der Zus. H_2SbO; gef. 84.64 und 87.48% Sb, ber. 85.73%. Proben, die einige Zeit gestanden haben, sind viel reicher an Sb; ihr Sb-Gehalt entspricht einem Antimonoxydul, Sb_2O, vgl. S. 677. JONES. — Alkohol. KOH oder NaOH werden durch SbH_3 erst braungelb, dann dunkelbraun gefärbt, unter Abscheidung braunschwarzer Flocken. AsH_3 wirkt nicht auf alkohol. KOH, aber ein Gasgemenge, welches sich aus Zn, H_2SO_4, As_2O_3 und Kaliumantimonyltartrat entwickelt, wobei auf 1 T. des letzteren 10000 T. As_2O_3 angewendet werden, färbt die Lsg. noch braun und bei 100000 T. As_2O_3 noch gelb. MEISSNER u. HANKEL (*J. prakt Chem.* 25, (1842) 243). — Lsgg. von $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ und $Ba(OH)_2$ werden gebräunt, desgl. die gelbe Lsg. von $Ba(OH)_2$ in Alkohol. BARTELS.

κ) *Indifferente Lösungen.* — Auf SbH_3 sind ohne bemerkbaren Einfluß die Lsgg. folgender Salze: KCl, NaCl, CH_3CO_2Na, $(NH_4)_2C_2O_4$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, $MgSO_4$, $KAl(SO_4)_2$, $ZnCl_2$, BARTELS; $ZnSO_4$, SIMON; $SnCl_2$, BARTELS; $SnCl_4$, MAHN (*Jenaische Z.* 5, (1869) 162); Lösungen von Pb-Salzen, SIMON, BARTELS; $FeCl_2$, SIMON; $Fe(OH)_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$, die letzteren beiden sowohl in neutraler als ammoniakal. Lsg., Na_2WO_4, $MnSO_4$, BARTELS. Verschiedene Hydroxyde der genannten Metalle reagieren jedoch, vgl. bei λ).

λ) *Gegen verschiedene, wirksame Schwermetallverbindungen.* — $Zn(OH)_2$, in W. verteilt, wird nur wenig verändert, durch einstündige Einw. wird es gelblichgrau. — Neutrale und ammoniakal. Lsgg. von $CdSO_4$ geben sehr langsam einen schwarzen Nd., dem zinnweiße und messinggelbe Partikelchen beigemengt sind. Der aus neutraler Lsg. erhaltene Nd. scheint fast kein Cd zu enthalten; eine Probe des aus ammoniakal. Lsg. gefällten Körpers bestand aus 53.08% Sb und 38.46% Cd. — Feuchtes $Cd(OH)_2$ wird geschwärzt. — In W. verteiltes $Pb(OH)_2$ wird gleichfalls geschwärzt. — $FeCl_3$ wird langsam reduziert, desgleichen $K_3Fe(CN)_6$. — $Ni(OH)_2$ wird geschwärzt, desgl. $Co(OH)_2$ (bei Luftabschluß). Aus einer Lsg. von Roseokobaltchlorid scheiden sich zuerst weiße Flocken aus; an den Stellen, wo viel SbH_3 mit wenig Lsg. zusammenkommt, scheidet sich ein schwarzer, metallglänzender Körper aus, der an der Luft durch Oxydation hellblau wird. — Lsgg. von Chromalaun und $K_2Cr_2O_7$ werden rasch schwarz gefällt. BARTELS. Eine Mischung von $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 oxydiert vollständig. VARENNE u. HEBRÉ (*Bull. soc. chim.* [2] 28, (1877) 523; *Z. anal. Chem.* 17, (1878) 349). Eine verd. Lsg. von $3(NH_4)_2O,7MoO_3$ wird blau gefärbt. — $Mn(OH)_2$ wird geschwärzt (bei Luftabschluß). BARTELS. — $KMnO_4$ zersetzt SbH_3 vollständig in neutraler wie in saurer Lsg. unter B. von Sb_2O_3 und Sb_2O_5, SCHOBIG (*J. prakt. Chem.* [2] 14, (1876) 291), in neutraler Lsg. unter B. von Kaliumantimonat. JONES (*J. Chem. Soc.* 33, 95; *J. B.* 1878, 276). Nach BARTELS wird eine verd. neutrale Lsg. von $KMnO_4$ nur wenig verändert, die violettrote Lsg. wird braunrot. — As_2O_3 in wss. Lsg. wird allmählich schwarz gefärbt ohne deutliche Abscheidung eines Nd.; diese schwarze Lsg. verändert sich nicht in einer CO_2-Atmosphäre, die Färbung verschwindet aber allmählich beim Stehen der Flüssigkeit an der Luft, rascher beim Erwärmen derselben mit HNO_3. Beim Kochen mit HCl tritt Entfärbung ein unter B. eines hellbraunen Nd. — In einer Lsg. von $AsBr_3$ in CS_2 bildet sich sehr langsam ein brauner, Sb und As enthaltender Nd. in geringer Menge. BARTELS. — Aus $SbCl_3$ wird unter HCl-Entw. Sb gefällt, MAHN (vgl. auch η). — Aus salpetersaurer Lsg. von $Bi(NO_3)_3$ scheidet sich an den Glaswandungen ein Me[illegible] ab, der, wenn er mit der Flüssigkeit in Berührung kommt, [illegible] $[illegible]O_3$ löst ihn. Lsg. von $BiCl_3$ gibt einen stahlgra[illegible] [illegible]he weißen

Metallspiegel. Der Nd. läßt sich auswaschen, ohne daß er sich oxydiert; er ist bei Luftabschluß in heißer HCl unl., dagegen ll. in HNO_3, Königswasser, sowie in Lsgg. von $FeCl_3$ und $CuCl_2$. Zwei Proben ergaben einen Gehalt von 39.81 bzw. 39.26% Sb und 48.10 bzw. 51.63% Bi. — Aus Lsgg. von Wismutacetat erhält man einen schwarzen pulverförmigen Nd., der sich beim Auswaschen oxydiert. — Mit Lsg. von $Bi(NO_3)_3$ befeuchtetes Filtrierpapier wird gebräunt; die Bräunung verschwindet an der Luft. — $Bi(OH)_3$ wird geschwärzt. Bartels. — $AuCl_3$ wird von SbH_3 zersetzt, Jaquelin (*Compt. rend.* **16**, (1843) 31); es entsteht zuerst ein schwarzer Nd., der aber rasch braun wird und dann aus metallischem Au mit geringem Gehalt an Sb besteht; gleichzeitig sich bildendes Sb_2O_3 geht in Lsg. Die Zus. des schwarzen Körpers konnte nicht ermittelt werden; kocht man ihn mit weinsäurehaltiger HNO_3, so enthält das Filtrat Sb, aber kein Au. H allein wirkt auf $AuCl_3$-Lsg. kaum ein. — Feuchtes $Au(OH)_3$ wird geschwärzt. Bartels. — $PtCl_4$-Lsg. zersetzt SbH_3 vollständig; es entsteht ein schwarzer Nd., der nach Simon Antimonplatin, nach Christofle (*Recherches sur les combin. de l'antimoine, Göttingen* **1863**, 1) ein Gemenge von Antimonplatin mit $PtCl_2$ und Sb, nach Bartels im wesentlichen ein Gemenge von Pt und Sb_2O_3 ist; zugleich geht Sb_2O_3 in Lsg. Gef. 97.80 bzw. 93.11% Pt und 1.92 bzw. 5.32% Sb; da dem Körper aber durch Kochen mit Weinsäure und HNO_3 etwas Pt entzogen werden kann, so ist wohl noch eine andere Verb. in geringer Menge vorhanden. Auch sind ihm silberglänzende Schuppen beigemengt. HCl entzieht ihm Sb_2O_3. Bartels. Ein Gemenge von KCN und K_2S entzieht dem Niederschlage $PtCl_2$ und Sb. Christofle. — Feuchtes Platinoxyd wird geschwärzt. Bartels.

μ) *Gegen Quecksilberverbindungen.* — Eine Lsg. von $HgCl_2$ hält bei langsamem Durchleiten des Gases das gesamte Sb zurück; sie trübt sich und es scheiden sich weiße Flocken aus, die bei fortgesetztem Einleiten des Gases erst grau, dann schwarz werden. Simon, Bartels. Bei Ggw. von $HgCl_2$ wird daher der Nachweis des Sb als SbH_3 gehindert. Vitali (*Boll. Chim. Farm.* **44**, 49; *C.-B.* **1905**, I, 770). Der weiße Nd. besteht aus HgCl und Antimonoxychlorid, das Filtrat enthält Sb_2O_3, und zwar verhalten sich das Hg des Nd. zu dem Sb in der Lsg. und im Nd. wie 1 : 6 (gef. 77.58% Hg, 13.91% Cl, 7.98% Sb), woraus sich schließen läßt, daß die Umsetzung nach: $6HgCl_2 + SbH_3 = 6HgCl + SbCl_3 + 3HCl$ erfolgt; das gebildete $SbCl_3$ wird durch W. teilweise zersetzt. Die B. des grauen Nd. beruht auf einer Reduktion des HgCl zu Hg durch den SbH_3. Der schwarze Nd. wird beim Kochen mit W. grau, infolge des Zusammenfließens des fein verteilten metallischen Hg zu Kügelchen. Bartels. — Der graue Nd. gibt beim Erhitzen ein Sublimat von HgCl und hinterläßt einen gelben, schmelzbaren Körper, wahrscheinlich Sb_2O_3. Er verwandelt sich beim Erhitzen mit HNO_3 in HgCl, während Sb in Lsg. geht. Simon. — In einer Lsg. von 1 Mol. $HgJ_2,2KJ$ in 2 bis 5 l W. bringt SbH_3 einen schwarzbraunen, kristallinischen Nd. hervor, der langsamer entsteht, als bei der analogen Rk. mit AsH_3 (S. 437) oder PH_3. Lemoult (*Compt. rend.* **139**, 478; *C.-B.* **1904**, II, 1021). — Lsgg. von $HgSO_4$ oder $Hg(NO_3)_2$ zeigen dieselben Erscheinungen wie Lsgg. von $HgCl_2$, nur ändert sich die Zus. der Ndd. entsprechend. Bartels. — Mit $HgCl_2$-Lsg. getränktes Filtrierpapier wird graubraun gefärbt, Mayençon u. Bergeret (*Compt. rend.* **79**, 118; *J. B.* **1874**, 976), Flückiger (*Arch. Pharm.* [3] **27**, (1889) 26; *Z. anal. Chem.* **30**, (1891) 117), aber nur, wenn Sb in nicht zu geringer Menge vorhanden ist; 0.01 g Kaliumantimonyltartrat liefert mit Zn und HCl ein Gas, welches $HgCl_2$-Papier nicht mehr färbt. Flückiger. — Feuchtes HgO (gefälltes) wird geschwärzt. Bartels. — Mercurosalzlsgg. werden sogleich schwarz gefällt, und zwar ist der schwarze Nd. im wesentlichen ein Gemenge von Sb_2O_3 und Hg und wahrscheinlich derselbe, den man aus $HgCl_2$-Lsgg. erhält. Bei langsamem Durchleiten wird das gesamte SbH_3 zersetzt. — Beim Trocknen wird der schwarze Nd. grau, ebenso beim Kochen mit W., indem sich das Hg zu Kügelchen zusammenballt. Er ist ll. in Königswasser, sowie in einem Gemisch von HNO_3 und Weinsäure. Durch Behandlung mit HCl bei gewöhnl. Temp. wird der Nd. teilweise entfärbt, was die Anwesenheit noch eines anderen Körpers, möglicherweise von Mercuroantimonit, an-

deutet. In Berührung mit $HgCl_2$- resp. $CuCl_2$-Lsgg. wird der Nd. weiß. Eine aus $HgNO_3$ erhaltene Probe enthielt: 88.70 % Hg und 6.06 % Sb, eine solche aus Acetat: 91.19 % Hg und 7.13 % Sb. Bartels.

ν) *Gegen Kupferverbindungen.* — Eine Lsg. von $CuSO_4$ wirkt nur wenig ein; bei sehr langsamem Durchleiten scheiden sich einige Flocken aus. Simon, Bartels. Man kann ihre Menge dadurch vermehren, daß man viel Gas auf wenig Lsg. einwirken läßt, man erhält dann einen dunklen, grauschwarzen Spiegel an den Glaswandungen. Die sich ausscheidende Sbst. ist nicht gleichartig; man erkennt kupferrote und zinnweiße Stellen. Die Analyse dreier Proben ergab bzw.: 45.49, 49.24, 46.83 % Cu und 43.96, 40.80, 43.75 % Sb. Da der Körper weder H_2SO_4 noch S enthält, so muß ein Gehalt an O und H darin angenommen werden und derselbe kann kein Antimonkupfer sein. HCl löst auch in der Hitze nur sehr wenig davon auf, es können ihm also auch nicht Sb_2O_3, CuO oder Cu_2O beigemengt sein. — Ist die Substanz mit A. und Ae. ausgewaschen, so bleibt sie an trockener Luft unverändert und auch an feuchter oxydiert sie sich nicht besonders schnell; wäscht man sie jedoch mit W. aus, so geht sie schon während dieser Operation in eine lichtblaue M. über. HNO_3 sowie Königswasser lösen beim Erwärmen leicht, ebenso ein Gemisch von Weinsäure mit wenig HNO_3. Auch $FeCl_3$ und $CuCl_2$ wirken lösend. — Der aus $CuCl_2$-Lsg. abgeschiedene Nd. verhält sich wie der aus $CuSO_4$ erhaltene; wegen seiner Löslichkeit in $CuCl_2$ ist er sehr schwer darzustellen. Die Lsg. enthält nach der Einw. CuCl und entfärbt deshalb $KMnO_4$. — Leitet man das Gas über eine Lsg. von CuCl in HCl, so erhält man eine schwarzrote, sich an den Wänden ansetzende Abscheidung, die mit dem aus Cuprisalzlsgg. entstehenden Körper identisch zu sein scheint. Zwei Proben enthielten bzw. 48.79, 49.80 % Cu und 42.09, 42.64 % Sb. Bartels. Im Gegensatz zu AsH_3 wird SbH_3 von einer 15 %igen Lsg. von CuCl in HCl absorbiert. Dowzard (*J. Chem. Soc.* **79**, (1901) 715; *C.-B.* **1901**, I, 1177); Riban (*Compt. rend.* **88**, (1879) 582). — Feuchtes $Cu(OH)_2$ wird von SbH_3 geschwärzt. Bartels. — Leitet man SbH_3-haltigen H in nicht zu raschem Strome über Cu, Cu_2O oder CuO, so wird sämtliches Sb zurückgehalten. Lionet (*Compt. rend.* **89**, (1879) 440; *Z. anal. Chem.* **19**, (1880) 344). (Ueber Entfernung von SbH_3 aus H vgl. Bd. I, 1, S. 70f.)

o) *Gegen Silberverbindungen.* — Feuchtes Ag_2O wird geschwärzt. Bartels. — Leitet man SbH_3 durch eine *verdünnte Lsg.* von $AgNO_3$, so wird er vollständig zersetzt; es entsteht ein schwarzer, sich rasch absetzender Nd. Pfaff; Simon; Lassaigne; A. W. Hofmann (*Ann.* **115**, (1860) 287); Houzeau (*Compt. rend.* **75**, (1872) 1823; *Z. anal. Chem.* **12**, (1873) 312); Humpert; Jones; Bartels. Die überstehende, klare Flüssigkeit reagiert sauer und enthält sehr wenig Antimon. Bartels, Fresenius (*Qualit. Anal.* 16. Aufl. 1895, S. 248). Der schwarze Körper ist höchst wahrscheinlich ein Gemenge von metallischem Ag mit Sb_2O_3. Poleck u. Thümmel, Bartels. Lassaigne sah ihn als Antimonsilber, $SbAg_3$, an, andere als ein Gemenge von $SbAg_3$ mit Ag. — Das Verhältnis von Ag zu Sb darin ist rund wie 1 : 6, Poleck u. Thümmel, wie 1 : 5.2, bzw. 1 : 5.7, Bartels. Auch Jones fand mehr Ag darin, als der Formel Ag_3Sb entspricht, nämlich 79.46 bzw. 77.17 % Ag; ber. 72.98 %. — Daß der dem SbH_3 beigemengte H eine verd. Lsg. von $AgNO_3$ nur in untergeordnetem Maße reduziert, haben Poleck u. Thümmel sowie Bartels nachgewiesen. Vgl. hierüber auch Russel (*J. Chem. Soc.* **28**, 3; *J. B.* **1874**, 289); Schobig (*J. prakt. Chem.* [2] **14**, (1876) 299). — Aus den Analysen von Bartels, welche für Proben, die mit A. und Ae. gewaschen und bei Luftabschluß getrocknet waren, 79.01 bzw. 81.43 % Ag und 17.21 bzw. 16.43 % Sb ergaben, geht hervor, daß der schwarze Körper außer Sb und Ag noch ein oder mehrere andere Elemente enthält. Dies steht in Uebereinstimmung mit seinem sonstigen Verhalten: Aeusserlich wird er weder durch Auswaschen mit W. noch beim Trocknen verändert, bei längerer Behandlung mit k. W. wird aber seine Zus. eine andere: der Sb-Gehalt nimmt ab und im W. läßt sich Sb nachweisen. Bartels. Kalte HCl greift nur wenig an, heiße bildet AgCl und $SbCl_3$. Simon, Bartels. HNO_3 mäßiger Konz. löst allmählich ganz auf. Beim Kochen mit neutralen Lsgg. von $NiCl_2$, $CoCl_2$, $MnCl_2$ geht Sb in Lsg. und der Rückstand ist frei von Ni, Co und Mn. Bartels. Weinsäure entzieht dem Körper beim Kochen seinen gesamten Gehalt an Sb. A. W. Hofmann. Durch Digestion mit einer konz. Lsg. von NaCl gehen etwas Ag und Sb in Lsg. Jones. Durch Kochen mit $AgNO_3$-Lsg. wird der Sb-Gehalt der Sbst. verringert. Bartels. — *Konzentrierte $AgNO_3$-Lsg.* (1 T.

$AgNO_3$ auf 0.7 T. W.) färbt sich beim Durchleiten des Gases unter Annahme saurer Rk. zuerst gelb, dann grüngelb. Ist der SbH_3 sehr stark mit H verd., so tritt die grüne Farbe entweder gar nicht oder nur vorübergehend auf und es scheidet sich graues, metallisches Ag ab. — Die gelbe Verb. konnte nicht isoliert werden; zur Erkennung ihrer Natur wurde sie mit W. durch Erwärmen zersetzt und einerseits der entstehende schwarze Körper analysiert, andererseits die Menge der freigewordenen HNO_3 bestimmt. Es wurde das Verhältnis Sb : Ag : HNO_3 wie 1 : 6.5 : 6.6 gefunden, woraus für den gelben Körper auf die Formel $SbAg_3,3AgNO_3$ geschlossen und seine Entstehung nach: $SbH_3 + 6AgNO_3 = SbAg_3,3AgNO_3 + 3HNO_3$ angenommen wird. W. zersetzt nach: $SbAg_3,3AgNO_3 + 3H_2O = H_3SbO_3 + 6Ag + 3HNO_3$. POLECK u. THÜMMEL. — BARTELS schreibt der gelben Verb. die Konstitution einer, dem $AgNH_3.Cl$ ähnlichen Sb-Verb. zu. Nach ihm verläuft die Rk.: $SbH_3 + AgNO_3 = SbH_3Ag.NO_3$; dieser Körper besitzt reduzierende Eigenschaften und reagiert deshalb mit dem überschüssig vorhandenen $AgNO_3$ nach: $SbH_3Ag.NO_3 + 5AgNO_3 + 3H_2O = H_3SbO_3 + 6Ag + 6HNO_3$. — Vgl. die Einw. von Sb auf $AgNO_3$, S. 661, sowie diejenige von AsH_3 auf $AgNO_3$, S. 437.

Läßt man SbH_3 auf die bei AsH_3 beschriebene Weise, vgl. S. 438, auf mit konz. $AgNO_3$-Lsg. befeuchtetes Papier einwirken, so färbt sich die benetzte Stelle an der Peripherie dunkelbraunrot bis schwarz, während das Innere entweder nicht oder grau gefärbt wird; NH_3 schwärzt den Flecken. Befeuchtet man mit einer Lsg. von 1 T. $AgNO_3$ und 2 T. H_2O, so wird die Stelle braunrot, befeuchtet man mit verdünnteren Lsgg., so wird sie schwarz. POLECK u. THÜMMEL, FRESENIUS (*Qualitat. Anal.* 16. Aufl. S. 249).

Ueber die physiologische Wirkung des SbH_3 vgl. S. 663.

f) *Bestimmung der Zusammensetzung.* — Die Zus. des SbH_3 wurde erst durch STOCK u. DOHT exakt ermittelt, einerseits durch Best. der DD., vgl. S. 669, andererseits durch Zers. des Gases mittels des elektrischen Funkens, oder durch Zers. mittels Hitze, sowie durch Verpuffen mit O. Die erhaltenen Werte, welche in Kürze schwer wiederzugeben sind, entsprechen stets der Theorie. Frühere Forscher, wie LASSAIGNE u. JONES, vermochten wegen des geringen SbH_3-Gehalts des nach den alten Methoden gewonnenen Gasgemisches keine zuverlässigen eudiometrischen Analysen auszuführen. — Man schloß vor STOCK u. DOHT auf die Formel SbH_3 aus Gründen der Analogie des Sb mit dem As und P. Die Resultate der Einw. von $HgCl_2$ auf Antimonwasserstoff, vgl. S. 675, BARTELS, sowie der Einw. von $AgNO_3$ auf dieses Gas, vgl. oben, sind am besten mit der Formel SbH_3 in Einklang zu bringen. BARTELS, POLECK u. THÜMMEL. Die Best. der Menge von H_2S, welche bei der Einw. von S auf SbH_3 entsteht und welche vorwiegend nach $2SbH_3 + 6S = Sb_2S_3 + 3H_2S$ verläuft, ergab in zwei Versuchen auf ein At. Sb 3.27 bzw. 3.07 At. Wasserstoff. JONES.

Antimon und Sauerstoff.

Uebersicht: A. Antimonsuboxyd?. S. 677. — B. Antimontrioxyd, Sb_2O_3, S. 678. — C. Antimontetroxyd, Sb_2O_4, S. 686. — D. Antimonpentoxyd, Sb_2O_5, S. 688.

A. Antimonsuboxyd? a) Sb_2O? — 1. An feuchter Luft überzieht sich Sb mit einer dünnen Schicht von grauem Suboxyd. — 2. Benutzt man als Anode bei der Elektrolyse des W. eine Sb-Stange, so bedeckt sich diese mit einer bleigrauen Haut, welche beim Trocknen schwarzgrau wird. In reichlicherer Menge erhält man diesen Körper, wenn man unter W. befindliches, gepulvertes Sb mittels eines Pt-Drahtes mit dem positiven Pol einer VOLTA'schen Säule verbindet; das sich bildende bleigraue, flockige Pulver trennt man mittels Schlämmens von Sb. — Schwarzgraues Pulver, nimmt unter dem Polierstahl keinen Metallglanz an. — Beim Behandeln mit HCl scheidet sich metallisches Sb ab, während $SbCl_3$ in Lsg. geht. BERZELIUS (*Schw.* **6**, (1812) 144; 22, (1818) 69). — Wird von PROUST als ein Gemenge von Sb mit Sb_2O_3 angesehen. — 3. Der beim Einleiten von SbH_3 in wss. KOH entstehende schwarze Körper (vgl. S. 673) enthält, wenn er einige Zeit unter W. aufbewahrt wurde, eine der Formel Sb_2O entsprechende Menge Sb; gef. als Mittel von drei Analysen: 93.01% Sb, ber. 93.77. JONES (*J. Chem. Soc.* **29**, (1876) 642).

b) Sb_3O_2?. — Scheidet sich bei der Elektrolyse einer ziemlich konz. Lsg. von Kaliumantimonyltartrat mittels eines Grove- oder Bunsenelementes an der aus Pt-Blech bestehenden Anode unter lebhafter Gasentw. aus. — Mit h. W. gewaschen und über H_2SO_4 getrocknet, schweres, sammetschwarzes Pulver, das unter dem Polierstahl Metallglanz annimmt. U. Mk. von homogenem Aussehen. — Verglimmt beim Erhitzen an der Luft zu Sb_2O_3. Verhält sich gegen HCl wie a); Weinsäure löst gleichfalls unter Abscheidung von Sb. MARCHAND (*J. prakt. Chem.* **34**, (1845) 381). — BÖTTGER (*J. prakt. Chem.* **68**, (1856) 372)

beobachtete bei der Elektrolyse von Kaliumantimonyltartratlsgg. die Abscheidung einer dünnen, schneeweißen Schicht, vermutlich von Antimonsäure, an der Anode, und die Abscheidung von Sb an der Kathode. Weiteres über Elektrolyse solcher Lsgg. vgl. bei Kaliumantimonyltartrat. Das von MARCHAND dargestellte Prod. enthielt 92.52 % Sb, ber. für Sb_2O_5 91.84 %.

B. Antimontrioxyd. Sb_2O_3. — *Antimonoxyd; antimonige Säure*, BERZELIUS.

Uebersicht: a) *Geschichtliches*, S. 678. — b) *Bildung und Darstellung*, S. 678. — c) *Physikalische Eigenschaften*, S. 679. — α) Des rhombischen, S. 679. — β) Des regulären, S. 680. — γ) Gemeinsame Eigenschaften, S. 680. — d) *Chemisches Verhalten*, S. 680. — e) *Verbindungen des Sb_2O_3*. S. 682.

a) *Geschichte.* — Möglicherweise entspricht das *stibium femina* des Plinius dem Sb_2O_3: BASILIUS VALENTINUS (15. Jahrhundert) beschreibt in seinem „Triumphwagen des Antimonii" die Bereitung der „*flores Antimonii*" aus Sb; diesen Namen führten später auch die Röstprodukte des Antimonsulfides. — Vorkommen vgl. S. 644. —

b) *Bildung und Darstellung.* α) *Aus metallischem Sb.* — *Bildung* vgl. S. 646. — *Darstellung.* 1. Man verbrennt Sb unter Zutritt der Luft in einem schiefliegenden Tiegel und leitet die aufsteigenden Dämpfe durch irdene oder weitere gläserne Röhren (Retortenhälse), in welchen sie sich in Kristallen ansetzen. Erhitzt man Sb in einem lose bedeckten Tiegel zur Rotglut, so ist diese Abzugsvorrichtung unnötig, da sich das Sb_2O_3 an den oberen, kälteren Teilen des Tiegels in glänzenden Nadeln ansetzt, die von Zeit zu Zeit herausgenommen werden. 8 T. Sb liefern so mehr als 9 T. Sb_2O_3. LIEBIG (*Handwörterb.* **1**, 414). — Durch Verbrennen dargestelltes Sb_2O_3 ist infolge eines Gehaltes an Sb_2O_4 strengflüssig. ROSE (*Pogg.* **3**, (1824) 441). — 2. Man erhitzt gepulvertes Sb mit mäßig starker HNO_3, bis es in ein weißes Pulver übergegangen ist und befreit dieses durch mehrfaches Auskochen mit Na_2CO_3-haltigem W. von der HNO_3. Der weiße Körper ist ein Gemenge von Sb_2O_3 mit Sb_2O_4 oder Sb, oder mit beiden zugleich. Bei keiner Temp. und bei keiner Konz. der HNO_3 konnte lediglich Sb_2O_3 erhalten werden. Bei mäßiger Wärme wird mehr als die Hälfte, beim Kochen $^2/_3$ des Sb in Sb_2O_3 verwandelt; digeriert man 1 T. gepulvertes Sb mit 2 T. Königswasser und 4 T. W., so erhält man nach dem Auswaschen 96.6 T. Sb_2O_3. BRANDES (*N. Br. Arch.* **21**, (1840) 156). — 3. Man trägt ein Gemenge von 74 T. Sb, 39 T. KNO_3 und 34 T. $KHSO_4$ in einen glühenden Tiegel ein, erhält den bedeckten Tiegel einige Zeit im Glühen und kocht die M., in der sich Kristallnadeln von Sb_2O_3 befinden, zuerst mit W., dann mit sehr verd. H_2SO_4, schließlich wieder mit W. aus. Etwa vorhandenes As geht ins erste Waschwasser, Fe bleibt im Sb_2O_3. PREUSS (*Ann.* **31**. (1839) 197).

β) *Durch Reduktion höherer Oxyde des Sb mittels SO_2*, v. KNORRE (*Z. angew. Chem.* **1**, (1888) 155) oder mittels HJ. Siehe bei Sb_2O_5.

γ) *Aus Antimonsulfid.* — Sb_2S_3 geht beim Rösten vorwiegend in Sb_2O_4, in untergeordneter Menge in Sb_2O_3 über. — 1. Man röstet Sb_2S_3 und schmilzt das gebildete Sb_2O_4 mit $^1/_{20}$ bis $^1/_{16}$ seines Gewichtes an Sb_2S_3 zusammen. Bei Ggw. von zu viel Sb_2S_3 entsteht Antimonoxysulfid (Spießglanzglas, vgl. unten); verwendet man zu wenig Sb_2S_3, so verbleibt Sb_2O_4 und das Glas ist trübe; bei richtig getroffenem Verhältnis ist es farblos und durchsichtig. BERZELIUS. — 2. Man erhitzt 15 T. Sb_2S_3 mit 36 T. konz. H_2SO_4 bis zur Schwefelsäurekonsistenz, wäscht mit W. und behandelt den Rückstand mit Na_2CO_3-Lsg. HORNUNG (*N. Br. Arch.* **50**. (1847) 47). — 3. Man stellt zuerst, wie dies bei $Sb_2(SO_4)_3$ beschrieben ist, aus Sb_2S_3, Alkalisulfat und H_2SO_4 ein Antimon(erd)alkalidoppelsulfat dar und zersetzt dies mit Wasser. METZL (*D. R.-P.* 161776 (1905); *C.-B.* **1905**. II, 660). — 4. Man kocht Sb_2S_3 mit einer konz. Lsg. von $FeCl_3$ unter Zusatz von etwas HCl, verdünnt mit W., wäscht das niedergeschlagene Algarotpulver aus und erhält daraus durch Digestion mit Na_2CO_3-Lsg. reines Sb_2O_3. LINDNER (*Z. Chem.* **5**, (1869) 442; *Bull. soc. chim.* [1] **12**, (1869) 455).

δ) *Aus Salzen des Sb_2O_3.* — Dieselben gehen durch Behandeln mit [B]asen, sowie mit den Karbonaten der Alkali- und Erdalkalimetalle in Sb_2O_3 [üb]er, vgl. S. 683. Auch W. spaltet bei 150° Antimonoxychlorid vollständig.

Debray (*Compt. rend.* **58**, (1864) 1209; *J. prakt. Chem.* **98**, (1866) 151). — 1. *Aus Antimonsulfat.* — Vgl. Darstst. γ 2) und γ 3). Man verdampft Sb mit H_2SO_4 zur Trockne, wäscht dann zuerst mit W., schließlich mit Na_2CO_3-Lsg. aus. — 2. *Aus Antimonoxychlorid.* — Darst. in gleicher Weise. Auf drei T. Oxychlorid genügt ein T. Na_2CO_3. Auch kann man das Chlorid vorteilhaft längere Zeit mit verd. NH_3 kochen, dann dekantieren, und das Kochen so oft wiederholen, als noch Cl aufgenommen wird. Darauf wäscht man mit destilliertem W., jedoch nur so lange, als das Filtrat noch alkalisch reagiert. Das mit NH_3 ausgekochte Prod. hat den Vorzug, sicher alkalifrei zu sein. Guntz, in Frémy (*Encyclop. Chim.* **22**, (1884) 330). — 3. *Aus Kaliumantimonyltartrat.* — Man versetzt eine heiße, 10%ige Lsg. mit NH_3 oder mit Na_2CO_3. — Kaliumantimonyltartrat wird in wss. Lsg. durch die Salze mehrerer schwacher Säuren, wie Borsäure, Essigsäure, $H_2S_2O_3$ (in diesem Falle bildet sich später Antimonzinnober), H_3PO_4, H_2SO_3, H_2WO_4 unter Abscheidung von hydratischem Sb_2O_3 zersetzt, dessen Menge von derjenigen des zugesetzten Salzes, von der Temp. und der Zeit abhängig ist. Long (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, 87; *C.-B.* **1895**, I, 711).

ε) *Prüfung.* — Sb_2O_3, welches ein höheres Oxyd enthält, ist geschmolzen nicht klar, vgl. oben, und entwickelt beim Schmelzen mit Sb_2S_3 in einem H- oder CO_2-Strome SO_2. H. Rose. Beim Auflösen in mäßig konz. HCl hinterbleibt ein Rückstand. — Erhitzt man es mit HCl und KJ, so findet Ausscheidung von J statt. Bunsen (*Ann.* **106**, (1858) 1).

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Dimorph, regulär und rhombisch. Wurde früher für isodimorph mit As_2O_3 angesehen, doch erwies sich die rhombische Form des As_2O_3 als in Wirklichkeit monoklin, vgl. S. 440; Groth (*Tabellar. Uebers.* 3. Aufl. **1889**, 36) hält es für möglich, daß auch das sog. rhombische Sb_2O_3 aus monosymmetrischen Lamellen aufgebaut ist. — Vorwiegend tritt es *rhombisch* auf; die meisten natürlichen Vorkommen und die Hauptmenge des auf künstlichem Wege dargestellten (z. B. das durch Verbrennen von Sb, oder durch Schmelzen desselben mit KNO_3 und $KHSO_4$, oder durch Rösten des Sb_2S_3, Terreil (*Ann. Chim. Phys.* [4] **7**, (1866) 350), oder durch Zers. von SbOCl mit W. bei höherer Temp., Debray, erhaltene) zeigen die rhombische Kristallform. — Das *reguläre* bildet sich bei der Sublimation von Sb_2O_3 bei Dunkelrotglut, überhaupt bei möglichst niederer Temp., in nicht oxydierenden Gasen. v. Bonsdorff u. Mitscherlich (*Pogg.* **15**, (1828) 453), Wöhler, H. Rose (*Pogg.* **26**, (1832) 180), Terreil. — Erhitzt man etwa 40 g Sb bis zum Verbrennen und läßt es dann langsam erkalten, so erhält man prismatische Kristalle, denen Oktaeder aufgewachsen sind. Ebenfalls beide Formen bilden sich beim Erhitzen von Sb in einem Porzellanrohr unter Durchleiten von trockener Luft. Man erwärmt zuerst die Stelle, wo sich das Sb befindet, dann auch diejenige, an welcher man das prismatische Oxyd vermutet. In der Nähe des Sb befinden sich nur Prismen, weiter fort Prismen mit aufgewachsenen Oktaedern und schließlich nur Oktaeder. Terreil. Auch im Antimonbeschlag lassen sich u. Mk. beide Modifikationen erkennen. H. Fischer (*Verh. geol. Reichsanst.* **1873**, 255; *J. B.* **1873**, 1151). — Auch auf nassem Wege läßt sich die reguläre Form darstellen. — Aus Lsgg. von Kaliumantimonyltartrat wird durch NH_3, NaOH oder KOH (diese nicht in Ueberschuß) oder durch Alkalikarbonate Sb_2O_3 allmählich in mikroskopischen Oktaedern ausgeschieden. Ebenso verwandelt sich der flockige Nd., welchen Alkalikarbonate in einer chlorwasserstoffsauren Lsg. von $SbCl_3$ hervorrufen, teils beim Waschen, teils beim Trocknen, in kleine Oktaeder. Mitscherlich (*J. prakt. Chem.* **19**, (1840) 455); Pasteur (*Ann. Chim. Phys.* [3] **24**, (1848) 442; **28**, (1850) 56; **31**, (1851) 67). Fügt man dagegen zu einer kochenden Lsg. von Na_2CO_3 eine heiße, saure Chloridlsg., so bildet sich das prismatische Oxyd. Mitscherlich. — Die aus einer h. Lsg. von Sb_2O_3 in NaOH sich ausscheidenden Oktaeder sind nicht, wie Mitscherlich vermutete, Sb_2O_3, sondern Natriumantimonite, und zwar sind es rhombische Oktaeder. Terreil.

α) *Rhombisches.* — Natürlich als Valentinit, Antimonblüte, Weißspießglanzerz. — a : b : c = 0.3914 : 1 : 0.3367. Laspeyres. Die natürlichen Kristalle zeigen große Mannigfaltigkeit im Habitus und sehr viele Formen, z. T. mit komplizierten Indices. (110) : (1$\bar{1}$0) = 42°41′; (001) : (101) = 40°42½; (001) : (011) = 18°35½. Die in Hüttenwerken beim Rösten sublimierten Kristalle stimmen mit den natürlichen in [illegible] h{010}

und m [110] sehr vollkommene Spaltbarkeit. DANA's *Syst.* **1892**, 198. GROTH (*Chem. Kryst.* I, 109). — Die künstlichen Kristalle sind prismatisch, farblos, glänzend. — D. des natürlichen 3.70, des künstlichen 3.72, TERREIL. — Wird von Reagentien leichter angegriffen, als das reguläre; Ammoniumsulfid färbt es braunrot und löst es dann. TERREIL.

β) *Reguläres.* — Natürlich als Senarmontit. — Dieser bildet ziemlich große Oktaeder, welche häufig auf derber, körnig blättriger Varietät aufgewachsen sind oder sich in deren Hohlräumen befinden. Die künstlichen Kristalle sind viel kleiner. — Spaltbar oktaedrisch unvollkommen; Bruch uneben. Der Senarmontit ist farblos, zuweilen grau, diamant- und fettglänzend, durchsichtig bis durchscheinend. Ueber anormales optisches Verhalten: GROTH (*Pogg.* **137**, (1869) 426); GROSSE-BOHLE (*Z. Kryst.* **5**, (1881) 222). Er besitzt Härte 2 bis 2.5. D. 5.22 bis 5.30, SENARMONT; 5.20 TERREIL, 5.57 MOHS; der künstliche besitzt D. 5.78 BOULLAY (*Ann. Chim. Phys.* [2] **43**, (1830) 266), 5.11 TERREIL, 5.251 PLAYFAIR u. JOULE (*J. Chem. Soc.* **3**, (1846) 83); 6.6952 KARSTEN (*Schw.* **65**, (1832) 394). — Wärmeausdehnung: $\alpha^3_{\vartheta = 40^0} = 0.0000589$; $\frac{\Delta\alpha}{\Delta\Theta} = 1.71$, FIZEAU (*Ann. Chim. Phys.* [4] **8**, (1866) 360). — Ueber Beziehungen der spez. Volumina der beiden Modifikationen vgl. RIEDEAL (*Ber.* **19**, (1886) 589). — Geht durch Sublimation in die rhombische Form über. TERREIL. — Spez. Wärme 0.0901 (geschmolzen), REGNAULT. Die unversehrten Kristalle werden von Ammoniumsulfid nicht angegriffen, wohl aber die zerstoßenen. TERREIL.

γ) *Gemeinsame Eigenschaften beider Formen.* — Bildungswärme von $^1/_3\,Sb_2O_3$ (welcher Form?) aus Sb und O: 55.8 Kal. DITTE u. METZNER (*Compt. rend.* **115**, (1892) 936; *C.-B.* **1893**, I, 197); des prismatischen: $Sb_2 + O_3 = Sb_2O_3 + 166.90$ Kal. THOMSEN (*Thermochem. Unters.* **2**, 329). Umwandlungswärme des prismatischen in das reguläre 1.2 Kal., berechnet aus der Lösungswärme beider in HFl. GUNTZ (*Compt. rend.* **98**, (1886) 589). Das pulverförmige verhält sich in thermischer Beziehung wie das prismatische. GUNTZ. — Wird beim Erhitzen gelb, beim Erkalten wieder weiß. Schmilzt in schwacher Glühhitze zu einer gelblichen oder grauen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer weißen, asbestartigen, seidenglänzenden M. erstarrt. — Verflüchtigt sich bei höherer Temp. ziemlich leicht bei Luftabschluß, ohne in Sb_2O_4 überzugehen, und sublimiert in Nadeln. — DD. bei ca. 1560° 19.60 bis 19.98, ber. für Sb_4O_6 19.90. V. MEYER u. MENSCHING (*Ber.* **12**, (1879) 1282). Bei höherer Temp. ist jedoch wie bei As_2O_3 (S. 442) Spaltung wahrscheinlich. BILTZ (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 385); *Ber. Berl. Akad.* **5**, (1896) 67). — Das durch Zers. von $Sb_2(SO_4)_3$ mit W. dargestellte ist lichtempfindlich. HENSGEN (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **4**, 401; *J.-B.* **1885**, 552). — Löslichkeit in W. vgl. bei e, α), S. 682. — Wirkt brechenerregend.

d) *Chemisches Verhalten.* α) *Gegen H, O und H_2O_2.* — Wird durch H bei Glühhitze reduziert. LIEBIG. — Geht beim Erhitzen an der Luft in Sb_2O_4 über; falls es fein verteilt ist, verbrennt es wie Zunder. BERZELIUS. Es ist beständig bis 360°, absorbiert dann O und geht durch folgende Stufen in Sb_2O_4 über: 1. Sb_5O_8 (beständig von 415 bis 440°); 2. Sb_4O_7 (beständig von 500 bis 565°); 3. Sb_2O_4 (beständig von 590 bis 775°). CARNELLEY u. WALKER (*J. Chem. Soc.* **53**, (1888) 86). — H_2O_2 ist ohne Einwirkung. THÉNARD.

β) *Gegen HNO_3.* — HNO_3 löst in geringer Menge und wirkt oxydierend. Vgl. Sb_2O_5.

γ) *Gegen S und S-Verbindungen.* — Geht durch Schmelzen mit wenig S in „Spießglanzglas“ (vgl. Oxysulfide), mit viel S in Antimonsulfid unter Entw. von SO_2 über, nach: $2Sb_2O_3 + 9S = 2Sb_2S_3 + 3SO_2$. PROUST. — H_2S färbt in

der Kälte gelb; erwärmt man in demselben, so entsteht unter B. von W. schwarzes Sb_2S_2O. SCHUMANN (*Ann.* **187**, (1877) 312). — SO_2 bildet Sulfit (?). — Verd. H_2SO_4 wirkt nicht ein; konz. H_2SO_4 löst mehr oder weniger vollständig zu Sulfaten. — $(NH_4)_2S$ verwandelt zunächst in ein orangefarbenes Oxysulfid (vgl. diese), dann in braunrotes Sb_2S_3, von welchem sich ein Teil löst. BERZELIUS.

δ) *Gegen Cl und Cl-Verbindungen.* — Beim Erhitzen im Chlorstrome entsteht neben $SbCl_3$ und $SbCl_5$ auch Sb_2O_4, das bei höherer Temp. gleichfalls von Cl zersetzt wird. WEBER (*Pogg.* **112**, (1861) 625). Sb_2O_3 ist ein guter Cl-Ueberträger. WILLGERODT (*J. prakt. Chem.* **31**, (1885) 539). — HCl wirkt lösend. — S_2Cl_2 führt in $SbCl_3$ über. ODDO u. SERRA (*Gazz. chim. ital.* **29**, II, 355; *C.-B.* **1899**, II, 1092); im Rohr bei 120° verläuft die Rk. nach: $6S_2Cl_2 + 2Sb_2O_3 = 4SbCl_3 + 3SO_2 + 9S$. PRINZ (*Ann.* **223**, (1884) 356).

ε) *Gegen B-, P- und Si-Verbindungen.* — BN reduziert zu Sb. MÖSER u. EIDMANN (*Ber.* **35**, (1902) 535). — Löst sich etwas in H_3PO_4 unter B. von Phosphaten. — PCl_3 bildet beim Erhitzen mit Sb_2O_3 im Rohr auf 160° $SbCl_3$ unter Abscheidung von amorphem P, infolge der Einw. von reduziertem Sb auf PCl_3, welches unter B. von P_2O_5 nach: $5Sb_2O_3 + 6PCl_3 = 3P_2O_5 + 6SbCl_3 + 4Sb$ entstanden ist. Vgl. S. 660, MICHAELIS. — $SiHCl_3$ reagiert mit Sb_2O_3 bei Ggw. von NaOH oder auch $NaHCO_3$-Lsg. nach: $Sb_2O_3 + 9NaOH + 3SiHCl_3 = 9NaCl + 3Si(OH)_4 + Sb_2$. RUFF u. ALBERT (*Ber.* **38**, (1905) 2234). — $SiCl_4$ gibt beim Erhitzen mit Sb_2O_3 im Rohr auf 360 bis 370° unter vollständiger Umsetzung SiO_2 und $SbCl_3$. RAUTER (*Ann.* **270**, (1892) 251).

ζ) *Gegen C und C-Verbindungen.* — C reduziert schon vor dem Lötrohr unter grünlicher Färbung der Flamme, BERZELIUS; ebenso CO in der Glühhitze, GMELIN; ferner KCN, LIEBIG, HCO_2Na beim Schmelzen. NELISSEN (*Bull. Acad. Belg.* [3] **13**, 258; *J. B.* **1887**, 2379). — Löst sich in Weinsäure, und zwar leicht, wenn es auf nassem Wege dargestellt, etwas schwerer, wenn es sublimiert wurde. H. SCHULZE (*J. prakt. Chem.* **27**, (1883) 322); vgl. bei Kaliumantimonyltartrat. Löst sich ferner in Glycerin bei Ggw. von Alkali, KÖHLER (*Dingl.* **258**, 520; *J. B.* **1885**, 2213); DITTLER (*D. R.-P.* 31688 (1884); *Ber.* **18**, (1885) 395 Ref.); sowie in Milchsäure, KRETZSCHMAR (*Chem. Ztg.* **1888**, 943; *J. B.* **1888**, 2862); WAITE (*Wagners Jahresber.* **1887**, 1161); und in Traubenzuckerlsg., die mit $Ca(OH)_2$ versetzt ist. W. VOGEL (*D. R.-P.* 30194 (1884); *Ber.* **18**, (1885) 38, Ref.; *Wagners Jahresber.* **1885**, 327). — Verbindet sich mit Brenzkatechin, CAUSSE (*Compt. rend.* **114**, 1072; *Ber.* **25**, (1892) 504, Ref.). — Farbenreaktionen mit gewissen Alkaloiden, Phenolen, vgl. LÉVY (*J. Pharm. Chim.* [5] **15**, 305; *C.-B.* **1887**, 603).

η) *Gegen Metalle und Metallverbindungen.* — K reduziert Sb_2O_3 bei gelindem Erwärmen zu Metall. BERZELIUS. Mg und Al verhalten sich ebenso. GUILLET (*Thèse, Paris*, 1902). — $NaNH_2$ reagiert bei gelindem Erhitzen unter Funkensprühen und B. von Sb und Na-Antimonit. EPHRAIM (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 193). — Alkalinitrate verwandeln beim Schmelzen in Antimonate. — Beim Kochen mit NaOH und S bildet sich Na-Antimonat und Na-Sulfantimonat. MITSCHERLICH (*J. prakt. Chem.* **19**, (1840) 455). — $Na_2S_2O_3$ gibt beim Schmelzen mit Sb_2O_3 eine braune bis grauschwarze M. von Sb_2S_3. FAKTOR (*Pharm. Post.* **38**, 527; *C.-B.* **1905**, II, 1219). Löst sich in k. Lsg. von NH_4Cl, BRETT (*Phil. Mag. J.* **10**, (1837) 97). — Borax und Phosphorsalz lösen in der Oxydationsflamme zu einer farblosen, klaren Perle. H. ROSE. — Ammoniakalisches Ag_2O wird reduziert, BUNSEN. Vgl. S. 685. — Verändert sich nicht beim Schmelzen mit Sb, PROUST. Bildet beim Schmelzen mit Sb_2S_3 Spießglanzglas, vgl. bei Oxysulfide.

	Ber. Berzelius.		Berzelius.	J. Davy.	Proust.
2Sb	2 × 806.45	84.31	84.319	85	81.5
3O	3 × 100	15.69	15.681	15	18.5
Sb_2O_3	1912.90	100.00	100.000	100	100.0

Im Senarmontit von Minime fand Rivot (*Ann. Chim. Phys.* [3] **31**, (1851) 504) 84.0% Sb und 16.0% O. In einem Valentinit von Wolfach fand Suckow (*Rammelsberg's Mineralchem.* 2. Aufl. 161) 1.2% Fe_2O_3, 0.8% SiO_2, 6.3% Sb und 91.7% Sb_2O_3.

e) *Verbindungen des Antimontrioxyds.* *Uebersicht.* α) *Hydrate.* 1. H_3SbO_3 (Orthoantimonige Säure) S. 682. 2. $H_4Sb_2S_7$ (Pyroantimonige Säure) S. 682. 3. $HSbO_2$ (Metaantimonige Säure) S. 682. — β) *Salzartige Verbindungen des Sb_2O_3.* I. Mit Säuren, S. 682. II. Mit Basen, S. 684.

α) *Hydrate.* — Sb_2O_3 ist ein wenig in W. lösl., Berzelius, besonders in kochendem, und scheidet sich beim Erkalten aus dieser Lsg. nicht wieder aus. Capitaine. 1 T. Sb_2O_3 löst sich bei 15° in ca. 105000, bei 100° in ca. 647000 T. W. (kolorimetrische Best. an kolloidalen Lsgg. von Sb_2S_3, vgl. daselbst); 1 T. löst sich bei 15° in 10000 T., bei 100° in 611000 T. W. (durch Titration mit Jodlsg. bestimmt). Schulze. — Ueber die Natur der Salze, vgl. unten.

1. H_3SbO_3. (*Orthoantimonige Säure, Antimonhydroxyd*). — Bei der Zers. von Baryumantimonyltartrat mit der ber. Menge verd. H_2SO_4 erhält man eine Lsg. von saurem Antimonyltartrat, das beim Erwärmen der Flüssigkeit unter Abscheidung eines weißen Pulvers zers. wird; bei 100° getrocknet hat dieses die Zus. $Sb(OH)_3$. — Aus Kaliumantimonyltartrat wird durch H_2SO_4, HNO_3 oder HCl dasselbe Hydrat, aber weniger rein, gefällt; es enthält organische Substanz und die betreffende Säure. Clarke u. Stallo (*Ber.* **13**, (1880) 1787). Nach Guntz (*Compt. rend.* **102**, (1886) 1472) wird aus Lsgg. von Kaliumantimonyltartrat durch SS. nicht ein Hydrat, sondern Sb_2O_3, je nach der Temp. und der Konz. mehr oder weniger rein, gefällt. KOH fällt aus Lsgg. von Kaliumantimonyltartrat Sb_2O_3, desgl. NH_3 aus Lsgg. von Sb_2O_3-Salzen. Carnelley u. Walker (*J. Chem. Soc.* **53**, 60; *J. B.* **1888**, 458). — Feines, weißes Pulver; bei 150° noch beständig; geht bei gesteigerter Temp. in Sb_2O_3 über. Clarke u. Stallo.

		Clarke u. Stallo. Aus Kaliumantimonyltartrat.	Clarke u. Stallo. Aus Baryumantimonyltartrat.
Sb	70.18	69.74 bis 71.47	70.45
O	28.07		27.72
H	1.75		1.83
$Sb(OH)_3$	100.00		100.00

2. $H_4Sb_2O_7$(?). (*Pyroantimonige Säure*). — Man erhitzt eine Lsg. von Sb_2S_3 in KOH mit $CuSO_4$, bis eine Probe der Fl. mit SS. weiß, ohne einen Stich ins pomeranzengelbe, gefällt wird. Man filtriert vom CuS ab und fällt das Hydrat durch Versetzen mit Essigsäure. Schaffner (*Ann.* **51**, (1844) 168). Nach Serono (*Gazz. chim. ital.* **24**, II, 274; Ref. *Ber.* **27**, (1894) 859) ist die fragliche Verb. Antimonsäure, entstanden durch die oxydierende Wirkung des CuO, dessen Reduktion zu Cu_2O nachgewiesen wurde. Vgl. auch unter Sb_2O_5.

3. $HSbO_2$. (*Metaantimonige Säure*). — Wird bei der Zers. von Kaliumantimonyltartrat durch Karbonate, Phosphate oder Acetate der Alkalimetalle ausgefällt. Long (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, 87; *C.-B.* **1895**, I, 722); außerdem sind Metaantimonite bekannt.

β) *Salzartige Verbindungen des Sb_2O_3.* I. *Mit Säuren.* A. *Allgemeines.* — In diesen Verbb. fungiert entweder Sb, oder der einwertige, Antimonyl genannte Rest SbO- als Kation. Man gewinnt diese Körper durch Einw. der betreffenden Säure auf Sb, Sb_2O_3, Sb_2S_3 oder auf Sb_2O_3-haltige Körper, wie Spießglanzglas. — Sie sind farblos oder gelblich, schmecken stark metallisch und wirken brechenerregend. Beim Glühen hinterbleibt Sb_2O_3, wenn der negative Bestandteil flüchtig ist; die Halogenverbb. sind meist unzers. flüchtig. — Sie liefern auf Kohle vor dem Lötrohr mit Na_2CO_3 oder KCN oder HCO_2Na metallisches Sb. Fresenius (*Qualitat. Anal.* 16. Aufl. **1895**, 231). Der Reduktionsbeschlag ist schwarz, der Oxydationsbeschlag ist weiß, Bunsen (*Ann.* **138**, (1866) 276). — Mit Ausnahme des $SbFl_3$ und einiger

Salze mit organischen Säure erleiden sie durch W. hydrolytische Spaltung. — Die in W. unlöslichen sind lösl. in HCl.

Die Salze des Sb_2O_3 mit einigen organischen Säuren, wie Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure zeigen in vieler Beziehung andere Eigenschaften als die Salze der anderen Säuren, was dadurch bedingt wird, daß die genannten Säuren durch B. komplexer Ionen die hydrolytische Spaltung verhindern. Daher sollen die Eigenschaften dieser Salze nicht hier, sondern bei den einzelnen Verbb. besprochen werden.

B. *Verhalten der Salze des Sb_2O_3 mit Metalloiden in meist chlorwasserstoffsaurer Lösung.* — 1. *Gegen Metalloide und deren Verbindungen.* — Die Lsgg. oxydieren sich an der Luft nicht merklich, KESSLER (*Z. anal. Chem.* **2**, (1863) 385), in geringem Maße, DEXTER (*Pogg.* **100**, (1857) 571) vgl. jedoch die gegenteilige Angabe von COOKE bei $SbCl_3$. — Fügt man zu Lsgg., die nicht sehr sauer sind, W., so werden sie milchig getrübt unter Ausscheidung basischer Salze. Durch Zusatz von HCl oder HNO_3 läßt sich der Nd. wieder in Lsg. bringen, doch trüben sich die mit HNO_3 versetzten Lsgg. nach einiger Zeit wieder. H. ROSE (*Pogg.* **3**, (1824) 441). — Ausführliches hierüber vgl. bei $SbCl_3$. — H_2S fällt orangerotes Sb_2S_3, nach PFAFF noch bis zu 20000-facher Verdünnung; Lsgg. vom Verhältnis 1 : 30000 werden noch gelblich gefärbt, aber auch im Laufe von zwölf Stunden findet keine Ausscheidung statt. FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* **1**, (1862) 444). Ziemlich neutrale Lsgg. werden durch H_2S rot gefärbt; Zusatz von HCl bewirkt dann Fällung. Vgl. bei kolloidalem Sb_2S_3. Vorhandene freie HCl löst einen Teil des Sb_2S_3. Fügt man zu der Lsg. eines Sb_2O_3-Salzes eine konz. Lsg. von Gummi arabicum, so bringt H_2S keine Fällung hervor. LEFORT u. THIBAULT (*Pharm. J.* [3] **13**, 301; *J. B.* **1882**, 1259). — Alkalisulfide fällen gleichfalls Sb_2S_3, bilden aber, wenn in hinreichender Menge vorhanden, lösliche Sulfosalze. HJ ist ohne Einw. BUNSEN (*Ann.* **106**, (1858) 1). — Rk. gegen $Na_2S_2O_4$ vgl. S. 685.

2. *Gegen Metalle.* — Mg scheidet Sb in schwarzen Flocken unter gleichzeitiger Entw. von H und SbH_3 aus. SEUBERT u. SCHMIDT (*Ann.* **267**, (1892) 237), auch FAKTOR (*Pharm. Post.* **38**, 153; *C.-B.* **1905**, I, 1305). Die Abscheidung ist in nicht zu sauren Lösungsmitteln bei Anwendung von Mg in Stücken eine vollständige, vgl. auch bei $SbCl_3$, SEUBERT u. SCHMIDT. — Zn fällt metallisches Sb als schwarzes Pulver unter Entw. von SbH_3-haltigem Wasserstoff. Führt man die Rk. in einem Pt-Gefäß aus, so wird das Sb darauf als braunschwarze Schicht niedergeschlagen. Empfindlichkeit der Rk.: Ein Lsg. von 1 : 1000 gibt nach zwei Minuten einen bräunlichen, sich bald vermehrenden Ueberzug; in einer Lsg. von 1 : 20000 erscheint der Ueberzug erst nach Ablauf einer Viertelstunde; bei einer Verdünnung von 1 : 30000 tritt der Ueberzug erst nach einer halben Stunde auf; bei noch größerer Verdünnung ist die Rk. unsicher. FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* **1**, (1862) 443; auch dessen *Qualitat. Anal.* **1895**, 229). Die Wirkung von Zn, das mit Asbest umgeben ist vgl. S. 652. — Wie Zn wirken: Cd, FISCHER (*Pogg.* **8**, (1826) 499; **9**, (1826) 284; *N. Br. Arch.* **11**, 120); Sn, FISCHER; PIESZCZEK (*Arch. Pharm.* **229**, (1891) 667); CARNOT (*Compt. rend.* **114**, (1892) 587); MENGIN (*Compt. rend.* **119**, (1894) 224); Fe, FISCHER; TOOKEY (*J. Chem. Soc.* **15**, (1862) 462); CLASEN (*J. prakt. Chem.* **92**, (1865) 477); THIELE (*Ann.* **263**, (1891) 361); führt man den Versuch in der Art aus, daß man ein Stückchen Eisendraht mit Pt-Draht umwickelt, so lassen sich noch 0.000012 g Sb in 1 ccm Lsg. an der Schwärzung des Pt-Drahtes erkennen, RIDEAL (*Chem. N.* **51**, 292; *J. B.* **1885**, 1919); Pb, FISCHER; Co, FISCHER; Mn, PRELINGER (*Monatsh.* **14**, (1893) 369). Cu und Bi fällen das Sb unvollständig, FISCHER. Al schlägt es unter Entw. von SbH_3 als feines, schwarzes Pulver nieder. R. BÖTTGER (*Jahresb. Phys. Ver. Frankfurt* **1878/79**, 16; *C.-B.* **1880**, 719; *J. B.* **1880**, 1279).

3. *Gegen Hydroxyde und Karbonate.* — KOH und NaOH fällen weißes, voluminöses Sb_2O_3, das sich in einem großen Ueberschusse des Fällungsmittels löst; bei geringerem Alkalizusatz scheiden sich Antimonite aus. — NH_3 fällt gleichfalls Sb_2O_3; ein Ueberschuß löst es nicht. — Alkali-

karbonate fällen unter Entw. von CO_2 das Sb_2O_3 vollständig in voluminösen Flocken, die allmählich dichter werden; sie lösen sich beim Erhitzen in K_2CO_3 vollständig, in Na_2CO_3 teilweise, in $KHCO_3$ nicht. H. Rose (*Pogg.* **3**, (1824) 441). Die Fällungen, welche hervorgerufen werden durch *konz.* Lsgg. von K_2CO_3 oder durch Lsgg. von käufl. Ammoniumkarbonat in H_2O bzw. in NH_3, sind im Ueberschusse der Lsg. unl.; ebenso sind die durch NH_3 oder Alkalilauge hervorgerufenen Ndd. in vorerwähnten konz. Lsgg. unlösl. Arnold (*Ber.* **38**, (1905) 1175). — Auch die Karbonate des Ba, Sr, Ca und Mg fällen Sb_2O_3 aus den Lsgg., Demarçay; die Fällung durch $BaCO_3$ ist auch beim Erwärmen unvollständig: das Filtrat enthält Baryumantimonit. $Ba(OH)_2$ wirkt in gleicher Weise. Rose.

4. *Gegen andere Salze.* — Na_2HPO_4 erzeugt einen weißen Nd., doch ist die Fällung unvollkommen. Rose. $Na_4P_2O_7$ und $(NH_4)_4P_2O_7$ erzeugen weiße, im Ueberschuß des Fällungsmittels lösliche Ndd.; in dieser Lsg. bringt NH_3 einen Nd. hervor. Brand (*Z. anal. Chem.* 28, (1889) 599). — $Na_2S_2O_3$ ruft in verd. Lsgg. einen gelben Nd. hervor, der beim Erwärmen allmählich zinnoberrot (Antimonzinnober) wird, Himly; er stellt eine Modifikation des Sb_2S_3 dar, vgl. dies. — Setzt man einen Tropfen einer Lsg. von 1 g KJ und 3 g CsCl in 10 ccm W. zu einem Tropfen einer Sb-Lsg. in 25 %iger HCl oder 10 %iger H_2SO_4, so beobachtet man nach 1 bis 2 Minuten u. Mk. hexagonale, gelbe oder granatrote Prismen von Antimoncäsiumjodid. Empfindlichkeitsgrenze $^1/_{10000}$ mg Sb, auch verwendbar bei Ggw. von As. Denigès (*Compt. rend.* **133**, 688; *C.-B.* **1901**, II, 1215; auch *Chem. N.* 88, 261; *C.-B.* **1904**, I, 214). — K_2CrO_4 oxydiert in HCl-Lsg. vollkommen zu H_3SbO_4; ebenso $KMnO_4$. Kessler (*Z. anal. Chem.* 2, (1863) 383); Fresenius (*Quantit. Anal.* 6. Aufl. I, 358). — $SnCl_2$ ist ohne Einw. Schiff (*Ann.* **120**, (1861) 55; *Z. anal. Chem.* 1, (1862) 219). — $AgNO_3$ bewirkt einen dicken, weißen Nd., der ein Gemenge von Sb_2O_3 und AgCl darstellt, welches letztere sich durch NH_3 entfernen läßt. H. Rose. Die Einw. von $AgNO_3$ auf alkal. Sb_2O_3-Lsgg. vgl. S. 685. — Aus Lsgg. von $AuCl_3$ wird Au von gelber Farbe niedergeschlagen; bei gewöhnlicher Temp. geht die Einw. langsam von statten und vor der Ausscheidung des Au beobachtet man Fällung von Sb_2O_5; operiert man in der Wärme, so scheidet sich zuerst das Au aus; in sehr stark chlorwasserstoffsaurer Lsg. findet keine Ausscheidung von Sb_2O_5 statt. H. Rose. — $K_4Fe(CN)_6$ erzeugt einen starken Nd. von $Sb_4(Fe(CN)_6)_3,25H_2O$. Atterberg (*Bull. soc. chim.* [2] 24, 357; *J. B.* **1875**, 236). Durch Zusatz von $K_4Fe(CN)_6$ zu einer Lsg. von $SbCl_3$ in Königswasser, solange noch ein Nd. entsteht, erhält man das sog. Antimonblau. R. Böttger (*Dingl.* **204**, 160; *J. B.* **1872**, 1067). Nach Kraus (*Dingl.* **209**, 28; *J. B.* **1878**, 1113) bildet sich dasselbe Blau auch bei Abwesenheit von $SbCl_3$ durch alleinige Einw. der HCl auf das $K_4Fe(CN)_6$, Sebor (*Chem. Ztg.* 17, Rep. 174; *C.-B.* **1893**, II, 318) fand, daß das Antimonblau ein Oxydationsprod. des zunächst entstehenden, farblosen Antimonferrocyanids vorstellt; die Oxydation kann durch den O der Luft oder durch $KClO_3$ oder HNO_3 bewirkt werden. Bei Luftabschluß bleibt Antimonferrocyanid farblos. Auch mit $K_3Fe(CN)_6$ läßt sich das Blau darstellen. — $K_3Fe(CN)_6$ bringt keinen Nd. hervor. H. Rose.

5. *Gegen organische Verbindungen.* — Verhalten gegen Weinsäure vgl. unter Antimontartrat. — Oxalsäure ruft einen starken, voluminösen Nd. hervor; nach einiger Zeit ist das gesamte Sb als Sb_2O_3 gefällt. Fügt man anfangs sehr viel Oxalsäure hinzu, so tritt der Nd. nicht sofort auf, aber nach längerem Stehen ist auch dann die Fällung vollständig. Rose; Luckow (*Z. anal. Chem.* **26**, (1887) 10). Vgl. auch bei den Sb-Oxalaten. — Gallussäure ruft einen weißen, flockigen Nd. hervor; die Fällung ist vollständig. Tamm (*Z. anal. Chem.* **14**, (1875) 351). Tannin erzeugt einen gelblichweißen Nd. H. Rose. — Dimethylanilin gibt einen weißen, im Ueberschuß unl. Nd. Vincent (*Bull. soc. chim.* [2] **33**, 156; *Z. anal. Chem.* **19**, (1880) 479).

II. *Salzartige Verbindungen des Antimonoxydes mit Basen.* 1. *Allge*
...arken Basen gegenüber verhält sich Sb_2O_3 wie ein Säureanh...
...ze leiten sich von der in freiem Zustande dargestellten
...monigen Säure, $HSbO_2$, (vgl. S. 682) ab, jedoch kennt man
...ie Verbb. welche sich von hypothetischen Säuren HSb_3O_5

$H_4Sb_6O_{11}$, $H_2Sb_6O_{10}$ und $H_2Sb_{10}O_{25}$ ableiten lassen. — Diese Salze bilden sich bei Einw. von Alkali- oder Erdalkimetallhydroxyden auf Sb_2O_3 in wss. Lösung. Ihre Zus. ist abhängig von der Temp. und Konz. der Lsg. Sie entstehen auch beim Schmelzen von Sb_2O_3 mit Alkalien oder Alkalikarbonaten. — Sie sind farblos, kristallinisch oder pulverförmig. Bei längerem Schmelzen mit KOH an der Luft gehen sie in Antimonate über. H. Rose; Frémy (*Ann. Chim. Phys.* [3] **33**, (1851) 404; *J. prakt. Chem.* **45**, (1848) 209). — An der Luft ziehen sie CO_2 an und zerfallen in Karbonate und Sb_2O_3.

2. *Verhalten der Verbb. des Sb_2O_3 mit Basen in neutraler oder alkalischer Lösung.* — Wasser zers. $NaSbO_2$ unter Abscheidung von Sb_2O_3, Cormimboeuf (*Compt. rend.* **115**, 1306; *C.-B.* **1893**, I, 250); es löst $NaSbO_2$ in der Siedehitze ohne Zers. auf; beim Erkalten scheidet es sich aus der neutralen Lsg. wieder kristallinisch aus. Terreil (*Ann. Chim. Phys.* [4] **7**, (1866) 350; *J. B.* **1866**, 213). Die anderen Salze sind in W. wl. oder sie werden durch dasselbe zers. Sie lösen sich in KOH- oder NaOH-Lsg. Aus einer Lsg. von Sb_2O_3 in NaOH scheidet sich beim Stehen an der Luft $NaSbO_3$ aus. Mitscherlich (*J. prakt. Chem.* **19**, (1840) 455). — Die meist opalisierende Lsg. von $NaSbO_2$ wird weder durch SS., noch durch Alkalien gefällt. — $Na_2S_2O_3$ wird durch tertiäres oder sekundäres Na- oder K-Antimonit vollständig zu Sulfid reduziert. An Stelle des zu erwartenden Na_3SbSO_3 (vgl. Na_3AsSO_3, S. 541) entsteht jedoch nur Antimonat und Sulfantimonat. Weinland u. Gutmann (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 413). — $Na_2S_2O_4$ fällt aus alkalischer Lsg. metallisches Sb, ebenso aus neutraler, aus schwach angesäuerter jedoch nur, wenn es in unzureichender Menge angewandt wird; anderenfalls entsteht Sb_2S_3 und Schwefel. Brunck (*Ann.* **336**, 281; *C.-B.* **1905**, I, 10). — $BaCl_2$ fällt Antimonitlsgg. nur auf Zusatz von NH_3; Pb-, Cu-, Hg'- und Fe'''-Salze erzeugen Ndd., die in HNO_3 lösl. sind, $AgNO_3$ einen weißen, in HNO_3 und in NH_3 lösl. Nd. Terreil. — Die folgenden Rkk. gelten nur für Antimonitlsgg., welche mit einem Ueberschuß von Alkali versetzt sind: Dieselben werden weder durch Verdünnen mit W. noch durch Kochen getrübt. H. Rose. — H_2S verwandelt sie in Sulfantimonite, Terreil. — Die Halogene oxydieren zu Antimonaten; desgl. H_2O_2. — Zn fällt unter Entw. von H, nicht von SbH_3, das Sb metallisch. Hager (*Z. anal. Chem.* **11**, (1872) 82). — $FeCl_3$ gibt mit der alkal. Lsg. einen Nd., der sich im Laufe der Zeit merklich löst, wobei sich die Lsg. stark rötlich färbt. Harding (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 235). — $K_3Fe(CN)_6$ oxydiert zu Antimonat, Quincke (*Z. anal. Chem.* **31**, (1892) 35); desgl. $K_2Cr_2O_7$ und $KMnO_4$ (vgl. bei den Alkalimetallantimonaten), mit welch letzterem ein Nd. entsteht, der wechselnde Mengen Sb (23 bis 28 % neben 21 bis 31 % Mn als MnO_2) enthält. Harding. — $CuSO_4$ in verd. Lsg. gibt hellgrünes Cupriantimonit, $CuSb_2O_4$. — Eine überschüssige Lsg. von $HgCl_2$ gibt einen Nd., der kein freies Hg, wohl aber Hg_2O enthält; bei Ueberschuß von Sb_2O_3 verwandelt sich der ausfallende Nd. bei längerem Stehen, schneller beim Erwärmen, in metallisches Hg, welches geringe Spuren von Sb enthält. — $SnCl_2$ wirkt reduzierend. Löst man dasselbe in alkalischer Antimonitlsg., so daß der zuerst entstehende Nd. wieder verschwindet, so setzt sich beim Konzentrieren und Erwärmen das Sb als Spiegel ab. Harding. — $AgNO_3$ bewirkt die Entstehung eines schwarzen Nd., Rose; dieser wurde früher (vgl. bei Ag), Bunsen (*Ann.* **106**, (1858) 1) für Silbersuboxyd angesehen, er ist aber nach Pillitz (*Z. anal. Chem.* **21**, (1882) 27 und 496) ein wechselndes Gemenge von Ag_2O, Ag und Sb, von denen das Ag_2O seine B. der Einw. des Alkalis auf $AgNO_3$ verdankt, während die charakteristische Rk. höchst wahrscheinlich nach: $6NaSbO_2 + Ag_2O = 4NaSbO_3 + 2Sb + 2Ag + Na_2O$ verläuft. Die Ursache der wechselnden Zus. des

Nd. liegt in den gleichzeitig stattfindenden Nebenrkk., z. B.: $NaSbO_3 + Ag_2O = NaSbO_4 + 2Ag$. — $AuCl_3$ wird schwarz gefällt. ROSE. Bei Ueberschuß von $AuCl_3$ enthält der Nd. im wesentlichen nur Au_2O, bei Ueberschuß von Antimonit enthält er gleiche Moll. Sb_2O_3 und Au_2O. HARDING. — H_2PtCl_6 gibt anfangs eine braune Fl., aus welcher sich ein schwarzer Nd. absetzt, der das Pt als PtO und das Sb als Sb_2O_3 enthält. HARDING. — Vgl. ferner bei Kaliumantimonyltartrat.

C. **Antimontetroxyd.** Sb_2O_4. — a) *Allgemeines. Synonyma:* Antimonige Säure, Hypoantimonsäure, Antimonylantimonat, Unterantimonsäureanhydrid. — *Geschichtliches.* Für Sb_2O_4 gilt gleichzeitig das für Sb_2O_3, S. 678, Gesagte. — *Konstitution.* — Kann entweder als selbständiges Oxyd betrachtet werden, von dessen Hydrat, $H_2Sb_2O_5$ sich die durch Schmelzen von Sb_2O_4 mit Alkalien entstehenden Salze ableiten, oder als Antimonylantimonat, SbO_3SbO, in welchem Falle die Salze $R_2Sb_2O_5$ verschieden aufgefaßt werden können. Entweder sind sie Gemenge von Metaantimoniten, $RSbO_2$, mit Metaantimonaten, $RSbO_3$, FRÉMY, MITSCHERLICH, welcher Auffassung entsprechend sie beim Kochen in Antimonite und Antimonate zerfallen, oder sie werden als Derivate der Antimonsäure angesehen, in welcher ein H-Atom durch Antimonyl, -SbO, die beiden anderen durch 2R vertreten sind: $SbO_4(SbO)R_2$. WEINLAND. Gegen die Auffassung als Oxyd des vierwertigen Sb spricht die Tatsache, daß Verbb., in denen mit großer Wahrscheinlichkeit wirklich vierwertiges Sb anzunehmen ist, (vgl. $SbCl_4$), intensiv dunkelviolett oder dunkelbraun gefärbt sind. EPHR. — *Vorkommen.* — In der Natur als Zersetzungsprod. des Antimonglanzes, vgl. S. 644.

b) *Bildung.* — 1. Bei längerem Erhitzen von Sb oder Sb_2O_3 an der Luft; fein verteiltes Sb_2O_3 verbrennt an der Luft wie Zunder. BERZELIUS. — 2. Durch Glühen von Sb_2O_5. BERZELIUS. — Durch Erhitzen von Sb_2S_3, mit der 30- bis 40 fachen Menge HgO. BUNSEN (*Ann.* **192**, (1878) 315). — 3. Beim Schmelzen von Sb mit K_2SO_4 bildet sich K_3SbS_3 und $K_2Sb_2O_5$. LIEBIG (*Handwörterb.* **1**, 414); $K_2Sb_2O_5$ bildet sich auch beim Schmelzen von Sb oder Sb_2S_3 (vgl. dieses) mit $KHSO_4$. WEBSKY (*Z. anal. Chem.* **11**, (1872) 124).

c) *Darstellung.* — 1. Man behandelt Sb, BERZELIUS u. DEXTER (*Pogg.* **100**, (1857) 563); Sb_2S_3, BUNSEN, FRESENIUS (*Quantit. Anal.* 6. Aufl. **1**, 356), mit HNO_3 und glüht den Rückstand bei nicht zu starker Rotglut bis zur Gewichtskonstanz. — 2. Man röstet Sb_2S_3 bei sehr allmählich gesteigerter Temp., damit keine Schmelzung stattfindet, bis kein SO_2 mehr entweicht. So dargestellt enthält es etwa 16% Sb_2O_3, CAPITAINE. Die bei der Gewinnung von Sb durch Rösten von Sb_2S_3 erhaltene Spießglanzasche, vgl. S. 647, ist meist schmutziggrau und besteht aus Sb_2O_4, welches mit Sb und Sb_2S_3 verunreinigt ist.

d) *Physikalische Eigenschaften.* — Der Cervantit bildet sehr feine, angeblich rhombische Nädelchen, auch findet er sich derb und als Ueberzug; gelblichweiß; Härte 4 bis 5; D. 4.08. DANA. — Das aus Sb_2S_3 mit HNO_3 oder HgO erhaltene Sb_2O_4 ist ein weißes Pulver, das beim Erhitzen vorübergehend gelb wird. D. 6.7 KARSTEN; 4.07, PLAYFAIR u. JOULE (*Memoirs Chem. Soc.* **2**, (1845) 401). — Spez. Wärme 0.0951, REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **1**, (1841) 129; *Pogg.* **53**, (1841) 73). — Unschmelzbar, feuerbeständig. BERZELIUS. Wird auch durch stundenlanges Erhitzen auf helle Rotglut nicht zersetzl. DEXTER (*Pogg.* **100**, (1857) 564); BRUNCK (*Z. anal. Chem.* **34**, (1895) 171). Verliert bei sehr starker Rotglut, BUNSEN (*Ann.* **192**, (1878) 315), bei halbstündigem Glühen bei Dunkelrotglut, GUNTZ (*Compt. rend.* **101**, (1885) 161), bei 1750°, READ (*J. Chem. Soc.* **65**, (1894) 313), bei Silberschmelzhitze, BAUBIGNY (*Compt. rend.* **124**, (1897) 560), Sauerstoff. Ist bei 775° beständig, CARNELLEY u. WALKER (*J. Chem. Soc.* **53**, (1888) 86). Verliert Sb_2O_4 bei verhältnismäßig niedriger Temp. O, so ist dies der reduzierenden Wirkung der Flammengase zuzuschreiben. BRUNCK. In der Tat erhielt BAUBIGNY (*Compt. rend.* **124**, (1897) 499) beim Erhitzen von Sb_2O_4 im offenen Rohr, auf 800° vollständige Gewichtskonstanz. Auch beim Glühen im geöffneten

Tiegel findet keine Gewichtsabnahme statt, Brunck, wohl aber beim Glühen im bedeckten Tiegel, Bunsen, weil hier die reduzierenden Gase unter den Deckel ziehen, Brunck. Bunsen beobachtete die Gewichtsabnahme auch im offenen Tiegel, nach ihm liegt die Uebergangstemperatur von Sb_2O_5 in Sb_2O_4 so nahe bei derjenigen von Sb_2O_4 in Sb_2O_3, daß sich keine Gewichtskonstanz erzielen läßt. 0.1 g Sb_2O_5 konnten in einem offenen, dünnwandige Pt-Tiegel mit einer Glasbläserlampe im Laufe von sechs Stunden verflüchtigt werden. — Leuchtet in der Lötrohrflamme. Berzelius. — Wl. in Wasser, vgl. unten; swl. in SS., vgl. unten. Rötet Lackmuspapier beim Befeuchten, jedoch schwächer als Sb_2O_5. Rose (*Pogg.* **3**, (1824) 441).

e) *Chemisches Verhalten.* — Beim Erhitzen mit wenig S bildet sich Spießglanzglas (vgl. bei „Oxysulfide") neben SO_2; beim Erhitzen mit mehr S verläuft die Rk. nach: $Sb_2O_4 + 5S = Sb_2S_3 + 2SO_2$. Proust (*Gehl.* 5, (1805) 543; *Gilb.* **25**, (1807) 186). — Wird von Alkalihydrosulfiden in der Kälte nicht angegriffen, in der Wärme dagegen unter Entw. von H_2S gelöst; aus dieser Lsg. fällen Säuren Sb_2S_4 (?), vgl. dieses. Berzelius. — HCl greift selbst beim Kochen nur in geringem Grade an; die erhaltene Fl. wird durch Zusatz von W. getrübt und durch H_2S orangerot gefällt. H. Rose. In mit KJ versetzter HCl löst es sich unter Jodabscheidung. Bunsen. — Wird durch Glühen mit Kohle, Berzelius, KCN, Liebig, reduziert. Auf Kohle vor dem Lötrohr erfolgt die Reduktion nur schwierig; das gebildete Sb verbrennt sogleich wieder zu Sb_2O_3, welches die Kohle beschlägt; bei Zusatz von Na_2CO_3 lassen sich Metallkugeln erhalten. Berzelius. — Na und K reduzieren bei schwachem Erwärmen unter Feuererscheinung zu Metall. Gay-Lussac u. Thénard. — Beim Erhitzen mit KJ bildet sich unter Abscheidung von Jod Kaliumantimonit. Capitaine (*J. Pharm.* **25**, 516; *J. prakt. Chem.* **18**, (1839) 449). — Beim Schmelzen mit Sb bildet sich Sb_2O_3 nach: $3Sb_2O_4 + 2Sb = 4Sb_2O_3$. Proust. — Wenig Sb_2S_3 reagiert beim Schmelzen nach: $9Sb_2O_4 + Sb_2S_3 = 10Sb_2O_3 + 3SO_2$, bei Anw. von mehr Sb_2S_3 entsteht Spießglanzglas. Berzelius. — Ammoniakalisches $AgNO_3$ zers. unter Schwarzfärbung, vgl. unten. — Beim Kochen mit $KH_5C_4O_6$ entsteht kein Kaliumantimonyltartrat, H. Rose; nach Mitscherlich soll sich dies unter Abscheidung von Sb_2O_5 bilden. — Sb_2O_4 löst sich in geringem Maße in H_2SO_4. Berzelius.

			Cervantit.			
	ber.	Rammelsberg	Bechi.		Berzelius.	Dexter.
2Sb	244	79.2	80.64	80.02	78.2	79.266
4O	64	20.8	19.36	19.98	21.8	20.734
Sb_2O_4	308	100.0	100.00	100.00	100.0	100.000

Rammelsberg (*Mineralchemie*, S. 175); Bechi (*Am. J. sci.* (*Scill.*) [2] **14**, (1852) 61).

f) *Hydrat.* $H_2Sb_2O_5$. *Antimontetroxydhydrat. Sog. Hypoantimonsäure.* — In der Natur als Antimonocker. — Darst. durch Fällen der Lsgg. der Salze durch Säuren. Berzelius (*Schw.* **6**, (1812) 144; **22**, (1818) 69). — Sb_2O_4 löst sich in sd. W. etwas leichter als Sb_2O_3. — Weiße Flocken, swl. in W., rötet auch nach langem Auswaschen Lackmuspapier. — Wird durch H_2S gelb gefärbt. Fe fällt bei Ggw. von HCl metallisches Sb. Berzelius. — Der Antimonocker und der Stiblith kommen derb, kurz- und langfaserig, auch Ueberzüge und Pseudomorphosen nach Antimonglanz bildend, vor; strohgelb bis rötlichgelb, schimmernd bis matt, undurchsichtig. D. und Härte sehr wechselnd. Zus. und Wassergehalt schwankend; vgl. unten die Analysen. Delffs (*J. prakt. Chem.* **40**, (1847) 318); Schnabel (*Pogg.* **105**, (1858) 146); Cumenge (*Ann. Min.* [4] **20**, (1851) 80); Frenzel (*Z. Kryst.* **2**, (1877) 629); Santos (*Chem. N.* **36**, (1877) 167); Rammelsberg (*Mineralchem.* 2. Aufl. 175 und 188). — Ueber die Salze dieser S. vgl. S. 685 und beim K-Salz. Dieselben bilden sich beim Schmelzen von Sb_2O_4 mit Alkalien oder Alkalikarbonaten, im letzteren Falle unter Austreibung von CO_2. Berzelius. Die Salze der anderen Metalle erhält man aus den Alkalimetallsalzen durch doppelte Umsetzung. Nach Frémy (*Ann. Chim. Phys.* [3] **12**, (1844) 498) sind die sogen. Hypoantimonate nur Gemenge von Antimonit und Antimonat. — Die Alkalisalze sind farblos. Das K-Salz zerfällt bei längerem Kochen der wss. Lsg. in Antimonat und Antimonit. Berzelius (*Lehrb.* **3**, 189). Schwache SS., in geringer Menge zugesetzt, fällen aus der Lsg. ein saures Salz, $K_2Sb_4O_9$; starke SS. fällen $H_2Sb_2O_5$; letzteres löst sich nicht merklich in der überschüssig zugesetzten Säure. — Einige Salze, (nicht diejenigen der Alkalimetalle) zeigen bei höherer Temp. ein Erglimmen. Nach Ein-

treten desselben werden sie durch SS. kaum noch angegriffen. — In der wss. Lsg. der Alkalisalze gibt $AgNO_3$ einen schwarzen, in NH_3 nur teilweise lösl. Nd. — Uebersättigt man die Lsg. mit HCl und fügt $AuCl_3$ hinzu, so wird nach längerem Kochen Au abgeschieden. H. Rose.

			Antimonocker.	
	ber. Rammelsberg.		Delffs.	Santos.
2Sb	244	74.85	75.83	76.15
4O	64	19.63	19.54	19.85
H_2O	18	5.52	4.63	3.08
Sb_2O_4,H_2O	326	100.00	100.00	99.00

Rammelsberg (*Mineralchem.* S. 188).

Gefälltes $H_2Sb_2O_6$ enthielt 5.23 % säurefreies W., welches beim Erhitzen entwich. Berzelius. — Der Antimonocker ist häufig wasserreicher, als der Formel $H_2Sb_2O_6$ entspricht. Ein solcher von der Grube Herkules bei Siegen bestand aus 90.94 % Sb_2O_4 und 9.06 % H_2O, was zu der Formel $Sb_2O_4,2H_2O$ (ber. 89.40 % Sb_2O_4 und 10.60 % H_2O) führt, Schnabel; ein Antimonocker von Constantine enthielt 64.6 % Sb, 17.7 % O und 15.6 % H_2O, welche Werte der Antimonsäure H_3SbO_4 (ber. 64.15 % Sb, 21.40 % O und 14.41 % H_2O) nahekommen, Cumenge; Antimonockervarietäten von Borneo zeigten folgende Zus.: 72.30 % Sb_2O_4, 2.10 % SiO_2, 7.85 % CaO, 5.24 % Fe_2O_3, 9.24 % H_2O; eine andere: 93 % Sb_2O_4, 5.20 % CaO, 0.15 % MgO, 0.70 % H_2O. Frenzel.

D. Antimonpentoxyd. Sb_2O_5. — Antimonsäure, Berzelius.

Uebersicht. a) *Geschichtliches*, S. 688. — b) *Bildung und Darstellung*, S. 688. — c) *Physikalische Eigenschaften*, S. 689. — d) *Chemisches Verhalten.* α) Beim Glühen und gegen Metalloidverbb., S. 689. — β) Gegen Metallverbb., S. 689.

a) *Geschichtliches über Sb_2O_5, bzw. dessen Hydrate und Salze.* — $KSbO_3$ wurde zuerst von Basilius Valentinus durch Verpuffen von Sb mit Salpeter und Auswaschen des erhaltenen Prod. mit W. und A. dargestellt; es wurde Antimonium diaphoreticum ablutum zum Unterschiede von dem nicht ausgewaschenen Antimonium diaphoreticum non ablutum von Rotrou genannt. Beide wurden vielfach in der Heilkunde verwendet. Durch Behandeln der Verpuffungsprodd. mit SS. (H_2SO_4 oder Essigsäure) erhielt Libavius (1595) und Kerkring (1665) die Antimonsäure, die als Heilmittel den Namen materia perlata Kerkringii führte. Der Körper, der aus $SbCl_3$ durch wiederholte Einw. von HNO_3 entsteht, hieß benzoardicum minerale, Glauber (1656). Graham-Otto (5. Aufl. II, 576); Kopp (*Geschichte der Chemie* 4, 108). Vgl. S. 643.

b) *Bildung und Darstellung.* — 1. Beim Erhitzen des Sb oder eines seiner niederen Oxyde mit HNO_3 oder Königswasser. Man verdampft die Lsg. von Sb in Königswasser zur Trockene, übergießt den Rückstand mit konz. HNO_3 und erhitzt bis zum vollständigen Verdampfen des HNO_3, aber nicht bis zum Glühen. Berzelius. Die Umwandlung des Sb in Sb_2O_5, auch des durch Zn gefällten, welches nach Bourson (*J. prakt. Chem.* **17**, (1839) 238) leichter zu oxydieren ist, erfolgt nur dann vollständig, wenn das Abdampfen mit HNO_3 wiederholt ausgeführt wird. H. Rose. Vollständige Oxydation mit HNO_3 wird nicht erreicht. Conrad (*Chem. N.* **40**, (1879) 197). Sb_2O_3 läßt sich durch rauchende HNO_3 oder $KClO_3$ und HCl auch bei langer Einw. nicht gänzlich in Sb_2O_5 überführen. Bosek (*J. Chem. Soc.* **67**, 515; *C.-B.* **1895**, I, 1000). Vgl. S. 659. — 2. Man vertreibt aus den Hydraten das W. durch Erhitzen auf 275°. — 3. Man erhitzt gepulvertes Sb so lange mit HgO, bis das zuerst unter Entzündung entstandene grüne Quecksilberantimonat in gelbes Sb_2O_5 verwandelt ist. Berzelius. — *Zur Darstellung nicht geeignete Bildungsweisen* (bei denen auch z. T. hydratisches Sb_2O_5 oder Antimonat entsteht): 4. Durch Einw. von alkal. H_2O_2 auf Antimon, J. Clark (*Chem. N.* **67**, (1893) 249); auch Sb_2S_3 wird durch H_2O_2 in Antimonsäure, Zambelli u. Luzzatto (*Ann. chim. farm.* [4] **3**, 229; *J. B.* **1886**, 1925), durch alkalisches H_2O_2 in die betreffenden Antimonate (vgl. $NaSbO_3$ und NH_4SbO_3) übergeführt; Na_2O_2 verwandelt es in Na-Antimonat. Hampe (*Chem. Ztg.* **18**, (1894) 1899). — 5. Beim Verpuffen von Sb, Sb_2O_3, Sb_2S_3 oder Kaliumantimonyltartrat mit Salpeter. — 6. Sb wird durch $KMnO_4$ in K-Antimonat übergeführt. Vgl. S. 660. — 7. Aus Alkalimetallantimoniten durch Oxydation mit den Halogenen, mit $KMnO_4$ (vgl. bei „Antimon und Kalium") mit $K_2Cr_2O_7$, mit $K_3Fe(CN)_6$ (vgl. bei „Antimon und Kalium", auch S. 685). Br oxydiert nur bei langer Einw. vollständig. Bosek. $KMnO_4$ und Chromsäure oxydieren auch in saurer Lsg. — 8. Alkalimetallantimonite gehen durch längeres Schmelzen

an der Luft in Antimonate über. Vgl. S. 685. — 9. K (oder Na)-Sulfantimonite gehen beim Kochen der wss. Lsg. mit überschüssigem CuO unter Abscheidung von Cu_2S vollständig in Antimonat über; BERGLUND (*Ber.* **17**, (1884) 95). Kocht man eine Lsg. von Sb_2S_3 in KOH mit CuO, so findet nach SERONO, vgl. S. 682, ebenfalls vollkommene Oxydation statt, nach ROSE nur dann, wenn S hinzugefügt wird. — 10. Aus Sulfantimonaten durch Entziehung des S mittels $Cu(OH)_2$. RIECKHER, DUYK, vgl. bei „Antimon und Kalium". — 11. Durch Zers. von $SbCl_5$ mit W. entsteht hydratisches Sb_2O_5, vgl. S. 690.

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Blaßcitronengelbes Pulver, das sich beim Erhitzen vorübergehend gelb färbt. Unschmelzbar (vgl. unten), BERZELIUS. Rötet feuchtes Lackmuspapier stark. H. ROSE. Geschmacklos. BERZELIUS. — D. 6.525 (?) BOULLAY (*Ann. Chim. Phys.* [2] **43**, (1830) 266); 3.78, PLAYFAIR u. JOULE (*Memoirs Chem. Soc.* **2**, (1845) 401). — Unl. in Alkohol. ROSE; wl. in Weinsäure. BERZELIUS.

d) *Chemisches Verhalten.* — α) *Beim Glühen und gegen Metalloidverbb.* — Verliert beim Glühen O und geht in weißes Sb_2O_4 über. BERZELIUS, READ, vgl. S. 686. Die Dissoziation beginnt bei 300°, GEUTHER (*J. prakt. Chem.* **4**, (1871) 438), bei einer Temp., die etwas über 300° liegt, DAUBRAWA (*Ann.* **186**, (1877) 118); ist bei 357° noch beständig, zersetzt sich sehr langsam bei 440°, auch bei beginnender Rotglut noch nicht schnell, ziemlich rasch bei 750 bis 800° in Sb_2O_4 und Sauerstoff. BAUBIGNY (*Compt. rend.* **124**, (1897) 560). — In wss. NH_3 ist es unl., ROSE; auch mit flüssigem NH_3 reagiert es nicht. ROSENHEIM u. JACOBSOHN (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 307). — Beim Erhitzen mit wenig S entsteht Sb_2O_3 unter Entw. von SO_2, mit mehr S entsteht Sb_2S_3, nach: $Sb_2O_5 + S = Sb_2O_3 + SO_2$; $2Sb_2O_5 + 11S = 2Sb_2S_3 + 5SO_2$. RAMMELSBERG (*Pogg.* **52**, (1841) 241). — Beim Erwärmen im H_2S-Strom bildet sich unter Abscheidung von S und H_2O das schwarze Oxysulfid Sb_4OS_5. SCHUMANN (*Ann.* **187**, (1877) 312); vgl. S. 721. H_2S-Wasser verwandelt allmählich in orangerotes Pentasulfid. H. ROSE. — Alkalihydrosulfide lösen in der Wärme; aus der Lsg. fällen Säuren Sb_2S_5. BERZELIUS. $(NH_4)_2S$ löst äußerst langsam. ROSE. — Konz. und verd. H_2SO_4 lösen auch bei langer Einw. nur sehr wenig Sb_2O_5. ROSE. — Cl zers. bei höherer Temp. unter B. von $SbCl_3$. WEBER (*Pogg.* **112**, (1861) 625). — HCl löst ohne Cl-Entw., in der Kälte schwierig, etwas leichter beim Erhitzen; die Lsg. opalisiert anfangs, wird aber durch längeres Erhitzen klar. ROSE. Das Verhalten dieser Lsg. gegen Reagentien vgl. bei $SbCl_5$. — S_2Cl_2 reagiert beim Erhitzen im Rohr nach: $6S_2Cl_2 + 2Sb_2O_5 = 4SbCl_3 + 5SO_2 + 7S$. PRINZ (*Ann.* **223**, (1884) 358). — HJ (KJ und verd. HCl oder H_2SO_4) reduziert unter Abscheidung von J zu Sb_2O_3. BUNSEN (*Ann.* **106**, (1858) 1). Mittels dieser Rk. kann man Sb an der Blaufärbung von Stärkekleister noch in einer Lsg. von 1 : 633000 erkennen. J. KLEIN (*Arch. Pharm.* [3] **27**, (1889) 922). Vgl. auch GIRAUD (*Bull. soc. chim.* [2] **46**, 504; *J. B.* **1886**, 1949). Auf dieser Rk. beruhen die Methoden zur Best. des Antimons von WELLER (*Ann.* **213**, (1882) 364); HERROUN (*Chem. N.* **45**, (1882) 101); GOOCH u. GRUENER (*Z. anal. Chem.* **32**, (1893) 471); ROHMER (*Ber.* **34**, (1901) 1565). — PCl_3 reagiert bei 160° im geschlossenen Rohr nach: $Sb_2O_5 + 2PCl_3 = 2SbCl_3 + P_2O_5$. MICHAELIS (*J. prakt. Chem.* **4**, (1871) 454). — Auf Kohle vor dem Lötrohr verliert Sb_2O_5 Sauerstoff und zwar unter starkem Leuchten; Reduktion zu Sb erfolgt erst auf Zusatz von Na_2CO_3. H. ROSE. — CS_2 wirkt reduzierend. MÜLLER (*Pogg.* **127**, (1866) 404). — $SiCl_4$ liefert beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 260 bis 270° wenig $SbCl_3$ und SiO_2, während Cl frei wird. RAUTER (*Ann.* **270**, (1892) 250).

β) *Gegen Metallverbindungen.* — Wss. KOH löst auch bei langer Digestion nur wenig Sb_2O_5, noch weniger löst K_2CO_3. Beim Schmelzen

mit Alkalimetallhydroxyden oder -karbonaten entstehen Antimonate, vgl. S. 694. — Wird durch Schmelzen mit KCN oder HCO_2Na reduziert. — Beim Erhitzen mit Alkalichloriden bei Ggw. von O entwickelt sich Cl. SCHULZE (*J. prakt. Chem.* **21**, (1880) 437); beim Erhitzen mit KJ wird J frei nach: $3Sb_2O_5 + 4KJ = 4KSbO_3 + Sb_2O_3 + 4J$. SCHÖNBEIN (*Pogg.* **78**, (1849) 513). — Wird durch Glühen mit den Sulfiden des Pb, Cu und Ag unter Entw. von SO_2 zu Sb_2O_3 reduziert. RAMMELSBERG (*Pogg.* **52**, (1841) 241). — Wird durch Glühen mit Sb oder Sb_2S_3 in Sb_2O_3 verwandelt. BERZELIUS. — $SnCl_2$ färbt Sb_2O_5 etwas dunkler; die entstehende gelbe Verb. enthält Stannooxyd. SCHIFF (*Ann.* **120**, (1861) 55). — Sn und HCl scheiden metallisches Sb aus. MENGIN (*Compt. rend.* **119**, 224; *C.-B.* **1894**, II, 452). — Wird durch ammoniakalisches $AgNO_3$ schwarz gefärbt. BUNSEN.

			BERZELIUS.				
	ber.	BERZELIUS.	früher.	später.	PROUST.	THÉNARD.	THOMSON.
2Sb	2 × 806.45	76.33	72.9	76.34	77	68	73.33
5O	5 × 100	23.67	27.1	23.66	23	32	26.67
Sb_2O_5	2112.90	100.00	100.0	100.00	100	100	100.00

e) *Hydrate des Sb_2O_5.* *Uebersicht:* I. *In Wasser kaum lösl. Hydrate.* α) Mit 1 bis 4 Mol. H_2O, S. 690. — β) Mit 4.5 Mol. H_2O, S. 692. — γ) Mit 5 Mol. H_2O, S. 692. — δ) Mit 6 Mol. H_2O, S. 692. — II. *Wasserlösl. Modifikationen.* α) Sog. Triantimonsäure, S. 692. — β) Sog. Tetraantimonsäure, S. 692. — γ) Wasserlösl. Antimonsäure von SENDERENS, S. 693.

I. *In Wasser kaum lösliche Hydrate.* α) *Mit 1 bis 4 Mol. H_2O.* — Sb_2O_5 ist in W. nur wl. H. ROSE (*Pogg.* **3**, (1824) 441). — 1. Man versetzt eine Lsg. von K-Antimonat mit HNO_3 und wäscht die gefällte „Antimonsäure" mit W. aus. BERZELIUS. Hält, auf diese Weise dargestellt, hartnäckig Alkali zurück, das sich selbst durch SS. nicht entfernen läßt. HEFFTER (*Pogg.* **86**, (1852) 419). — 2. Man zersetzt $SbCl_5$ durch Wasser. ROSE. Nachdem die HCl aus dem Hydrat ausgewaschen ist, verteilt sich dieses im Waschwasser so fein, daß das Filtrat opalisiert. Vgl. bei Tetraantimonsäure, S. 692. Auf Gipsplatten getrocknet bildet es opalartig durchscheinende Stücke, die bei fortgesetztem Trocknen undurchsichtig werden. DAUBRAWA (*Ann.* **186**, (1877) 110). — 3. Man behandelt Sb wiederholt mit Königswasser (vgl. Darst. von Sb_2O_5, S. 688). CONRAD (*Chem. N.* **40**, 197; *J. B.* **1879**, 287). — 4. Durch Selbstzers. der wss. Lsg. höherer Hydrate. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 47).

Wassergehalt. — Der W.-Gehalt der nach 1) und 3) dargestellten lufttrockenen Präparate beträgt 4 Mol., entspr. der Formel $H_3SbO_4,{}^1/_2H_2O$. CONRAD. Denselben W.-Gehalt besitzt das nach 4) dargestellte Hydrat, wenn dasselbe drei Monate lang an der Luft getrocknet war. DAUBRAWA gibt auch dem nach 2) dargestellten den gleichen W.-Gehalt, vgl. jedoch bei den höheren Hydraten. — GEUTHER (*J. prakt. Chem.* **4**, (1871) 438) fand die Zus. einer nach 1) bereiteten, während eines Sommerhalbjahrs an der Luft getrockneten Probe der Formel H_3SbO_4, d. h. $Sb_2O_5,3H_2O$ entsprechend, während BERZELIUS der in gleicher Weise bereiteten, „wohlgetrockneten" Substanz die Zus. $HSbO_3$, d. h. Sb_2O_5,H_2O beilegt. Nach FRÉMY (*J. prakt. Chem.* **45**, (1848) 211) besitzt die gleiche Substanz die Zus. $Sb_2O_5,4H_2O$ (lufttrocken). Er zeigte zuerst, daß das so gewonnene Präparat andere chemische Eigenschaften habe, als die höheren Hydrate (vgl. diese). — Beim Trocknen über H_2SO_4 geht das nach 2) dargestellte Hydrat, DAUBRAWA, das nach 1), 2), 3) dargestellte, CONRAD, in H_3SbO_4 über. Durch Trocknen bei 100° bildet sich das Hydrat $H_4Sb_2O_7$, DAUBRAWA, CONRAD, bei 200° das Hydrat $HSbO_3$, bei 275° verflüchtigt sich das Wasser vollständig. DAUBRAWA. Das nach 1) dargestellte Hydrat entspricht, bei 175° getrocknet, der Formel $HSbO_3$, bei 275° verflüchtigt sich auch der letzte Anteil Wasser. GEUTHER. Durch Trocknen zwischen 100 und 200° gehen die Körper in das

Hydrat $HSbO_3$ über. CONRAD. — Nach SENDERENS verliert das nach 4) dargestellte Hydrat sein W. schwerer, als ältere Autoren angeben, nämlich bei denselben Tempp., bei denen $Sb_2O_5,6H_2O$ (S. 692) in die niederen Hydrate übergeht (vgl. daselbst). Aehnliche Resultate erhielt auch BAUBIGNY (*Compt. rend.* **124**, (1897) 499). — Die bei 300° getrocknete Substanz enthält noch $^1/_2$ Mol. H_2O, welches erst bei schwacher Rotglut, wenn die Zers. des Sb_2O_5 beginnt (S. 689) entweicht. CONRAD.

Feines, weißes Pulver. — Das Hydrat $Sb_2O_5,4H_2O$ besitzt die Dichte 6.6. F. W. CLARKE **1873**. — Der Geschmack ist metallisch zusammenziehend. Rötet feuchtes Lackmuspapier stark. H. ROSE. — Ist in Wasser nur sehr wenig lösl.; H_2S fällt die Lsg. gelb, worauf durch Zusatz von Säuren Sb_2S_5 gefällt wird. CAPITAINE (*J. Pharm.* **25**, (1839) 516; *J. prakt. Chem.* **18**, (1839) 449). Ueber die aus $SbCl_5$ gefällte S. vgl. S. 692. — H_2S-Wasser verwandelt allmählich in Sb_2S_5; $(NH_4)_2S$ wirkt sehr langsam lösend. — KOH, K_2CO_3 in wss. Lsg. nehmen auch bei langer Berührung nur sehr wenig Sb_2O_5 auf. H. ROSE. Durch Schmelzen mit Alkalimetallhydroxyden oder -karbonaten entstehen Antimonate. — NH_3 löst nicht. ROSE. Das nach 2) dargestellte Hydrat löst sich in starkem NH_3 bei langer Berührung in der Kälte. FRÉMY. Nach BEILSTEIN u. v. BLÄSE (*Bull. Acad. Petersb. N. S.* **1**, 97, 201, 209; *C.-B.* **1889**, 803; **1890**, I, 350) verhalten sich beide Hydrate gleich gegen NH_3. Vgl. NH_4-Antimonat. — Unl. in HNO_3 und H_2SO_4. HCl löst in der Kälte langsam, rascher beim Erhitzen unter Entw. von Cl; die anfangs opalisierende Lsg. wird durch längeres Stehen und Erhitzen klar. H. ROSE. — Durch Einw. von PCl_5 entsteht Sb_2O_5 neben $POCl_3$. SCHIFF (*Ann.* **102**, (1857) 111). — Durch Digestion mit einer schwach chlorwasserstoffsauren Lsg. von $SnCl_2$ bildet sich allmählich ziegelrotes Stannoantimonat. SCHIFF. — Wl. in Weinsäure, BERZELIUS, $H_2C_2O_4$ und KHC_2O_4, ROSE. Das aus $SbCl_5$ durch W. ausgeschiedene Hydrat löst sich in $H_2C_2O_4$. LUCKOW (*Z. anal. Chem.* **26**, (1897) 14). — Ueber Rkk. in chlorwasserstoffsaurer Lsg. vgl. $SbCl_5$.

Lufttrocken	berechnet DAUBRAWA		FRÉMY Nach 1)	FRÉMY Nach 2)	GEUTHER Nach 1)	HEFFTER Nach 1)	DAUBRAWA Nach 2)	CONRAD Nach 1) u. 2)	SERONO Nach S. 682 dargest.		SENDERENS Nach 4)
Sb_2O_5	324	81.81	82.21	85.38	85.00	78.91	81.78	80.88	84.05	84.23	81.873
$4H_2O$	72	18.18	17.79	14.62		20.02	18.29	19.12	15.95	15.77	18.127
$Sb_2O_5,4H_2O$	396	99.99	100.00	100.00		98.96	100.07	100.00	100.00	100.00	100.000

Ueber H_2SO_4 getrocknet	berechnet DAUBRAWA		DAUBRAWA Nach 2)	GEUTHER Nach 1)	CONRAD Nach 1) u. 2)	SENDERENS Aus $Sb_2O_5,6H_2O$
Sb_2O_5	324	85.66	86.04	87.13		85.602
$3H_2O$	54	14.34			14.11 bis 14.53	14.398
$Sb_2O_5,3H_2O$	378	100.00				100.00

Bei 100° getrocknet	DAUBRAWA berechnet		DAUBRAWA Nach 2)	GEUTHER Nach 1)	CONRAD Nach 1) u. 2)
Sb_2O_5	324	90.00		90.47	
$2H_2O$	36	10.00	9.698		11.06 bis 11.44
$Sb_2O_5,2H_2O$	360	100.00			

Bei 175 bis 200° getrocknet	DAUBRAWA berechnet		BERZELIUS	DAUBRAWA bei 200° getr.	GEUTHER bei 175° getr.
Sb_2O_5	324	94.73	94.91	93.83	93.80
H_2O	18	5.27	5.09		
Sb_2O_5,H_2O	342	100.00	100.00		

β) Mit 4.5 Mol. H_2O. — Man erhitzt die bei δ) erwähnte rote Flüssigkeit in einem langhalsigen Kolben. Es entweichen rötliche Dämpfe, während ein weißer Nd. ausfällt, der sich in dem Maße vermehrt, wie sich die roten Dämpfe vermindern. Er wird zuerst mit HNO_3, dann mit W. ausgewaschen und schließlich an der Luft getrocknet. SENDERENS.

γ) Mit 5 Mol. H_2O. — Man verdunstet die bei δ) erwähnte rote Flüssigkeit auf dem Sandbade, bis keine Säuredämpfe mehr entweichen, pulverisiert den weißen Rückstand und wäscht ihn mit W. aus. SENDERENS.

δ) Mit 6 Mol. H_2O. — Trägt man festes $SbCl_3$ in Anteilen unter Umrühren in das gleiche oder doppelte Vol. HNO_3 von 40° Bé. ein, so erhält man eine rote Fl., die bald unter Aufschäumen Ströme von rötlichen Dämpfen ausstößt, worauf schließlich eine rote, ziemlich dicke, ganz durchsichtige Flüssigkeit hinterbleibt. Hat man die HNO_3 vorher mit dem gleichen Vol. W. verdünnt, so setzt die Rk. sofort äußerst lebhaft ein und gibt die unten beschriebene weiße M. Läßt man die aus konz. HNO_3 entstehende rote Flüssigkeit an feuchter Luft stehen, so zieht sie W. an und scheidet einen weißen Körper ab; diesen erhält man schneller und bequemer, wenn man zu der roten Flüss. W. zusetzt. Der entstehende weiße, amorphe Nd. ist ein noch wasserreicheres Hydrat des Sb_2O_5 als δ); dasselbe wird filtriert, ausgewaschen und dann so lange in fein gepulvertem Zustande bei 15 bis 20° der Zimmerluft ausgesetzt, bis es innerhalb acht Tagen nicht an Gewicht verliert, was erst nach ca. drei Monaten der Fall ist. Alsdann entspricht es der Zus. $Sb_2O_5,6H_2O$. — Geht über H_2SO_4 in drei Wochen in H_3SbO_4 über. Verliert bei 100° sehr langsam W., geht bei 200° in $H_4Sb_2O_7$, bei 300° in $HSbO_3$ und bei 400° in Sb_2O_5 über. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 47).

		SENDERENS	
Sb	56.074	55.857	56.190
H_2O	25.235	25.534	25.212
O	18.691	18.609	18.598
$Sb_2O_5,6H_2O$	100.00	100.000	100.000

II. *Wasserlösliche Modifikationen der Antimonsäure.* α) *Triantimonsäure.* (So genannt wegen der Existenz der unten erwähnten Salze vom Typus $R_2O,3Sb_2O_5$.) $Sb_2O_5,3H_2O$. — Wird in Lsg. erhalten durch mehrtägiges Stehenlassen oder kurzes Erhitzen der Lsg. der Tetraantimonsäure (β) auf 100°. Kristallisiert dann beim Verdunsten bei gewöhnl. Temp. oder bei 100° in dünnen Häuten, die regelmäßig in gerade Blättchen gebrochen sind und eine Wirkung auf polarisiertes Licht ausüben. Enthielt 14.98 H_2O, ber. 14.44. DELACROIX (*J. Pharm. Chim.* [6] **6**, (1897) 337; *Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 1049; **25**, (1901) 288). Durch Ausfrieren gleichfalls zu gewinnen. — Verliert bei 100° nur wenig Wasser. Zeigt dieselben Fällungsreaktionen wie die Tetraantimonsäure, reagiert aber gegen Indikatoren anders, nämlich bei der Neutralisation mit KOH neutral gegen Phenolphtalein bei der Zus. $K_2O,3Sb_2O_5$, gegen Methylorange bei der Zus. $2K_2O,Sb_2O_5$ (nach der letztzitierten Arbeit neutralisiert KOH gegen Phenolphtalein jedoch gleichfalls bei der Zus. $K_2O,2Sb_2O_5$). Salze beider Formen sind bekannt, solche der Zus. $R_2O,3Sb_2O_5$ vom Na und Ba, solche der Zus. $2R_2O,Sb_2O_5$ von K, Na, Cu, ferner ein Cu-Salz der Formel $R_2O,6Sb_2O_5$. Untersucht, aber nicht näher beschrieben wurden ferner die Salze des Li, NH_4, Ca und Sr. DELACROIX.

β) *Tetraantimonsäure.* (So genannt wegen der Existenz der unten erwähnten Salze vom Typus $K_2O,4Sb_2O_5$.) $Sb_2O_5,4H_2O$. — Man gießt $SbCl_5$ in das 20- bis 25-fache Gewicht k. W.; statt des $SbCl_5$ kann man auch eine Lsg. von $SbCl_3$ in wenig W. verwenden, welche mit Cl gesättigt wurde. Man vertreibt das Cl durch einen Luftstrom, läßt dann ein bis zwei Stunden stehen, filtriert ab und wäscht nicht zu lange mit k. W. aus. Die wss. Lsg. des festen Rückstandes (am besten herzustellen

durch vier bis fünf Minuten langes Erhitzen mit W. auf 50°) gibt beim Verdunsten, besser nach vollständigem Gefrierenlassen und Auftauen durch Zusatz von A. wasserhaltige, farblose, durchsichtige Blättchen, welche auf das polarisierte Licht einwirken. Enthielt, an der Luft getrocknet 18.81 H_2O; ber. 18.36. Verliert über H_2SO_4 ein Mol., bei 100° zwei Mol. H_2O.

Löst sich langsam in k. Wasser. Die farblose Lsg. enthält

bei Temp.	15°	25°	60°	70°
g Sb_2O_5 im Lit.	5.88	8.3—8.75	21.30	53.89

Bei letzterer Temp. ist bereits etwas Triantimonsäure beigemischt. Bei kurzem Erhitzen auf 100° oder mehrtägigem Stehen in der Kälte geht die Lsg. in eine solche von Triantimonsäure über. Die Lsg. der Tetraantimonsäure gibt Ndd. von hydratischem Sb_2O_5 mit Mineralsäuren, nicht aber mit A., Essigsäure, Weinsäure oder Oxalsäure. Sie gibt Ndd. mit KOH und NaOH; dieselben sind lösl. in W., jedoch unl. im Uebersch. des Fällungsmittels. Die Lsg. reagiert nach Zusatz von KOH neutral gegen Methylorange bei der Zus. $K_2O,4Sb_2O_5$, gegen Phenolphtalein bei der Zus. $K_2O,2Sb_2O_5$. Salze der ersten Form ließen sich beim Na und Ba isolieren. Salze der zweiten Form beim Na, K, Ba und Cu. Nicht näher untersuchte Salze wurden dargestellt vom Ag, Hg, Cd, Co und Ni. Von der Triantimonsäure unterscheiden sich die Salze der Tetraantimonsäure unter anderem durch leichtere Löslichkeit in HCl und KOH. Delacroix. Ueber die Salze der Tetraantimonsäure vgl. S. 696.

γ) *Wasserlösliche Antimonsäure von Senderens.* — (Enthält nach Delacroix Tri- und Tetraantimonsäure. Muß jedoch hier gesondert aufgeführt werden, da nicht genau ersichtlich ist, wie weit die Identität geht.) — Der durch Fällung der Lsg. von $SbCl_3$ in HNO_3 (vgl. $Sb_2O_5,6H_2O$) erhaltene weiße Nd. wird so lange mit k. W. gewaschen, bis das Filtrat trübe wird. Der Rückstand löst sich dann langsam in k., rascher in w. W. von 60 bis 70°, zu einer klaren Lsg., die 22 g Sb_2O_5 im Liter enthält. Diese setzt mit der Zeit hydratisches Sb_2O_5 ab und enthält nach einigen Wochen nur noch 3% Sb_2O_5 in gelöster Form; wird sie aber mit W. auf das Doppelte verdünnt, so hält sie sich fast völlig klar. SS., jedoch nicht Essigsäure, bewirken sofort Trübung durch Ausscheidung von $H_8Sb_2O_9$. Die Löslichk. wird durch Erhitzen nicht vermehrt, sondern umgekehrt die Niederschlagsbildung durch Erhitzen beschleunigt, wenigstens wenn die Lsg. konz. ist; andernfalls ist Erhitzen ohne Einfluß. — Reagiert sauer. Der Farbenumschlag gegen viele Indikatoren ist unscharf, gegen Phenolphtalein jedoch scharf. 1 Mol. Sb_2O_5 entspricht bei Anwendung von Phenolphtalein 1.2 Mol. KOH oder 1.5 Mol. NaOH oder 1.8 Mol. $^1/_2Ba(OH)_2$. Demnach gäbe KOH ein Salz $KHSb_2O_6$, $Ba(OH)_2$ ein solches $BaSb_2O_6$, und NaOH ein intermediäres Salz. — Das in Lsg. befindliche Sb_2O_5 ist mit mehr als 6 Mol. W. verbunden, da sich das Hexahydrat und alle niedrigeren Hydrate in W. kaum merklich lösen, vgl. jedoch α) und β), immerhin so merklich, daß die Lsg. auf Indikatoren wirkt. — Wird durch NH_3 und KOH erst im Ueberschuß der letzteren gefällt, von NaOH schon nach geringerer Zugabe, von Erdalkalihydroxyden sofort. Lösliche Salze, welche Säureradikale enthalten, fällen gleichfalls sofort (nur $HgCl_2$ fällt erst im Ueberschuß); die Fällung ist mit hydratischem Sb_2O_5 untermengt, wenn man nicht Acetate anwendet. Senderens (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 49).

Bereits Frémy (*J. prakt. Chem.* **45**, (1848) 211) hatte beobachtet, daß das durch Zers. von $SbCl_3$ mit W. dargestellte Hydrat andere Eigenschaften habe, als das aus der Lsg. der Antimonate mit SS. gefällte. Er findet zwar für beide Arten die gleiche Zus. (Anal. vgl. S. 691), betrachtet aber das erstere als $H_4Sb_2O_7,2H_2O$, das letztere als H_3SbO_4, H_2O. Er fand das erstere in viel W. lösl., aus welcher Lsg. es durch SS. wieder fällbar war; auch löste es sich im Gegensatz zu letzterem in starkem NH_3. Beilstein und v. Bläse (*Bull. Acad. Pétersb. N. S.* 1, 97, 201, 209; *C.-B.* **1889**, I, 808; **1890**, I, 350)

bestritten diese Unterschiede; CONRAD (*Chem. N.* **40**, 197; *J. B.* **1879**, 287) fand das Verhalten beider Hydrate beim Trocknen identisch.

f) *Verbindungen der Antimonsäure.* *Uebersicht.* α) *Mit Säuren*, S. 694. — β) *Mit Basen.* 1. Charakter und Zusammens. der Antimonate, S. 694. — 2. Bildungsweisen, S. 695. — 3. Physikal. Eigenschaften, S. 695. — 4. Chemisches Verhalten, I. der festen Antimonate, S. 695. — II. in wss. Lsg., S. 695. — γ) *Sog. Tetraantimonate*, S. 696. — δ) FRÉMY's *Metaantimonate*, S. 696.

α) *Mit Säuren.* — Dieselbe bildet mit Molybdaten resp. Wolframaten die sog. Antimonmolybdate und -Wolframate. W. GIBBS (*Am. Chem. J.* **7**, (1886) 392).

β) *Mit Basen.* — (Ueber die Verbb. der sog. Tri- und Tetraantimonsäure vgl. S. 692, 696). — Ueber das Vorkommen der Antimonate in der Natur vgl. S. 644. — 1. *Charakter und Zusammensetzung der Antimonate.* — Bei der Mehrzahl der bekannten Antimonate stehen Antimon und Metall im Verhältnis: $\overset{I}{R}:Sb = 1:1$; nur wenige Salze (von Fe und Al) zeigen das Verhältnis $\overset{I}{R}:Sb = 3:1$; außerdem bildet das K noch ein saureres Salz, K : Sb = 2 : 3, sowie nach FRÉMY ein Salz vom Verhältnis 1 : 2, was aber von den späteren Autoren nicht bestätigt wurde. Von Cu und Pb kennt man auch Salze der Zus. $\overset{I}{R}:Sb = 3:2$, BEILSTEIN und v. BLÄSE (*Bull. Acad. Pétersb. N. S.* 1, 97, 201, 209; *C.-B.* **1889**, I, 803; **1890**, I, 350) desgl. von Sn. — Verleiht man der Antimonsäure, aus Gründen der Analogie mit dem P, dem As und dem Bi, die Formel H_3SbO_4, welche auch der Zus. des über H_2SO_4 getrockneten Hydrates entspricht, so wären die Salze vom Verhältnis $\overset{I}{R}:Sb = 3:1$ als die normalen aufzufassen, diejenigen vom Verhältnis $\overset{I}{R}:Sb = 1:1$ aber als saure Salze dieser Orthoantimonsäure. Diese Auffassung steht jedoch im Widerspruch mit der alkalischen Rk. des K-Salzes 1 : 1, v. KNORRE und OLSCHEWSKY (*Ber.* **18**, (1885) 2353; **20**, (1887) 3043); ferner damit, daß auch unter den günstigsten Bedingungen für die B. von Salzen dieser dreibasischen Antimonsäure, z. B. beim Schmelzen von Sb_2O_5 mit überschüssigem KOH, beim Behandeln von Sb_2S_3 mit H_2O_2 bei Ggw. von überschüssigem NH_3, bei der Zers. von Na_3SbS_4 mit CuO, niemals solche Salze einer dreibasischen Säure entstehen, sondern stets die Salze: Sb : R = 1 : 1; auch kennt man von der Antimonsäure kein dem $(NH_4)MgPO_4$ entsprechendes (NH_4)Mg-Salz. RASCHIG (*Ber.* **18**, (1885) 2743). Daher sieht EBEL (*Ueber einige Salze der Antimonsäure, Inaug.-Diss. Berlin* 1890; *Ber.* **22**, (1889) 3044; *C.-B.* **1891**, II, 414) die meisten Salze als solche einer Metaantimonsäure, $HSbO_3$, an, und nur das bekannte, wl. Na-Salz und das sog. körnige K-Salz werden wegen ihres Verhaltens beim Erhitzen, wobei sie von einer bei etwa 200° liegenden Temp. bis zu 350° ein Mol. H_2O zurückhalten, als saure Pyroantimonate, $R_2H_2Sb_2O_7$, betrachtet, während bei den anderen aus der Art der Verflüchtigung des H_2O beim Erhitzen auf diese Konstitution nicht geschlossen werden kann. Daß die beiden K-Salze, das „körnige" und das „gummiartige" verschiedene Konstitution besitzen, geht aus ihrer ungleichen Fähigkeit zur Fällung von Na-Salzen hervor. v. KNORRE und OLSCHEWSKY. — BEILSTEIN und v. BLÄSE fassen die Antimonate als Salze einer einbasischen Orthoantimonsäure, H_3SbO_4, auf; die gleiche Auffassung, nur dahin modifiziert, daß er der Antimonsäure vielleicht auch die verdoppelte Formel $H_6Sb_2O_8$ zukommen läßt, vertritt SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 58), denn die zahlreichen, von ihm durch Fällung dargestellten Antimonate (des Ni, Co, Hg, Cu, (NH_4), Cd, Ca, Mg, Zn, K, Pb) ent-

sprechen sämtlich nach dem Trocknen über H_2SO_4 der Formel RH_2SbO_4, halten also auf ein At. Sb, ein Mol. H_2O zurück.

2. *Bildungsweisen.* — Vgl. bei Sb_2O_5, S. 688f. — Aus den Lsgg. der Alkalisalze erhält man die Antimonate der anderen Metalle durch doppelte Umsetzung, wie erwähnt, stets vom Verhältnis $\overset{I}{R}:Sb = 1:1$; auch $Na_2H_2Sb_2O_7$ liefert durch Umsetzung Salze 1 : 1, wenigstens bei Ueberschuß des betr. Salzes und in kochend h. Lsg. Heffter (*Pogg.* **86**, (1852) 418); Schneider (*Pogg.* **98**, (1856) 304); Ebel. Nur beim Al und Fe entstehen auf diese Weise Salze der Zus. $R_2O_3:Sb_2O_5 = 1:1$. Ebel. Durch Fällung mit $KSbO_3$ erhält man gleichfalls vorwiegend Salze der Metaantimonsäure, jedoch auch solche anderer Zus., z. B. beim Pb, Cu und $\overset{III}{Fe}$. Berzelius, Beilstein u. v. Bläse. — Das saure K-Salz vom Verhältnis K : Sb = 2 : 3 erhält man durch Einw. von CO_2 auf $KSbO_3$. — Antimonate entstehen ferner durch Einw. eines lösl. Schwermetallsalzes auf H_3SbO_4, z. B. beim Sn. Schiff (*Ann.* **120**, 55; *J. B.* **1861**, 277).

3. *Physikalische Eigenschaften.* — Die Antimonate stellen amorphe oder kristallinische Pulver dar. Die der Alkali- und Erdalkalimetalle sind farblos, die einiger Schwermetalle sind gefärbt. — Alle sind mehr oder weniger wasserhaltig, die kristallinischen enthalten stets mehr W. als die amorphen, ebenso die in der Kälte gefällten mehr als die in der Hitze dargestellten. Ebel. Das Kristallwasser verflüchtigt sich größtenteils bei 100°, Beilstein u. v. Bläse; über konz. H_2SO_4, Senderens. Viele Salze enthalten bei 350° getrocknet noch H_2O. Ebel. — Das Aussehen der farblosen Salze wird beim Erhitzen meist nicht verändert, einige nehmen eine gelbe, gelbgraue oder auch gelbrote Färbung an. Die gefärbten Salze nehmen beim Erhitzen einen dunkleren Farbton an. Manche, besonders das Co- und Cu-Salz, Allen (*Chem. N.* **42**, 193; *J. B.* **1880**, 334), zeigen bei starker Glühhitze ein Erglimmen, ohne dabei an Gewicht zu verlieren; sie sind dann blasser gefärbt und werden durch SS. schwerer angegriffen. Berzelius. Das Li-, Hg-, Cr- und Fe-Salz zeigen diese Glüherscheinung nicht. Beilstein u. v. Bläse. — Die Antimonate der Alkalimetalle sind z. T. in W. lösl., die der anderen Metalle sind darin wl.

4. *Chemisches Verhalten.* — I. *der festen Antimonate.* — Dieselben werden durch SS. leicht zers., das durch HNO_3 oder H_2SO_4 freigemachte Hydrat ist im Ueberschuß dieser SS. unl. Nach Heffter (*Pogg.* **86**, (1852) 418) werden die Antimonate durch starke SS. auch beim Erhitzen nicht vollständig zers., das ausgeschiedene Hydrat enthält häufig ein bis mehrere Proz. Metalloxyd. — Beim Schmelzen der Alkalimetallantimonate mit S entstehen Sb_2S_3 und das betreffende Sulfat. Unger (*Arch. Pharm.* [2] **147**, 193; *J. B.* **1871**, 940). Durch Schmelzen mit Na_2CO_3 und S oder mit $Na_2S_2O_3$ entsteht Na_3SbS_4. H. Rose (*Pogg.* **3**, (1824) 441). — Durch Erhitzen mit NH_4Cl werden die Antimonate der Alkali- und Erdalkalimetalle vollkommen zers.; das gesamte Sb verflüchtigt sich und Metallchlorid bleibt zurück; bei den anderen Metallen verläuft die Rk. nicht quantitativ. H. Rose (*Pogg.* **73**, (1848) 582); Ebel. — Durch Schmelzen mit KCN werden die Antimonate der Alkali- und Erdmetalle reduziert; man erhält eine große Sb-Kugel und wenig pulverförmiges Metall. H. Rose (*Pogg.* **90**, (1853) 201); Brunck (*Z. anal. Chem.* **34**, (1895) 171).

II. *Verhalten in wässriger Lösung.* — $KSbO_3$ zeigt in wss. Lsg. folgende Rkk.: H_2S bringt, wenn kein freies Alkali vorhanden, nach einiger Zeit einen orangeroten Nd. von Sb_2S_5 hervor (vgl. auch bei Sb_2S_5). — HCl, HNO_3, H_2SO_4 fällen ein Hydrat, welches im Ueberschuß von HCl lösl. ist. CO_2 bewirkt die B. des K-Salzes $2K_2O, 3Sb_2O_5$. Keine Fällung bewirken $H_2C_2O_4$

und KHC_2O_4; erst nach langer Zeit scheidet sich hier ein flockiger Nd. aus. NH_3 bewirkt keinen oder nur einen geringen Nd. — Na-Salze erzeugen einen kristallinischen Nd. von $Na_2H_2Sb_2O_7$. — Die meisten Salze der Erdalkali-, Erd- oder Schwermetalle rufen Fällungen des betreffenden Antimonats hervor, so verursachen $BaCl_2$ und $CaCl_2$ einen weißen Nd. der in NH_3 lösl. ist; $MgSO_4$ bewirkt erst auf Zusatz von NH_3 eine Fällung, die in NH_3 lösl. ist. $AgNO_3$ gibt einen weißen oder ganz schwach gelblichen Nd., der in NH_3 lösl. ist. $AuCl_3$ bewirkt zunächst keine Fällung, erst nach langer Zeit scheidet sich ein geringer, schwarzer Nd. aus. $CuSO_4$ erzeugt einen blaugrünen Nd., der bei der Behandlung mit NH_3 unter Abscheidung von Antimonpentoxydhydrat zers. wird. H. ROSE (*Pogg.* **3**, (1824) 441). — Aus weinsäurehaltigen, alkalischen Antimonatlsgg. wird durch den elektrischen Strom kein Sb ausgeschieden. SMITH u. WALLACE (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 273). Ueber die Elektrolyse von alkal. weinsäurehaltigen Antimonatlsgg. vgl. auch SCHMUCKER (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 199).

γ) *Sog. Tetraantimonate.* — Dieselben sind lösl. in W., unl. in Salzlsgg. Diejenigen der Zus. $R_2O,2Sb_2O_5$ entstehen durch Neutralisation der Lsg. der Säure mit Basis gegen Phenolphtalein und werden durch A. aus der Lsg. gefällt (Unterschied von den Salzen der Zus. $R_2O,4Sb_2O_5$). Man filtriert sie dann rasch und trocknet sie auf Thon. Auch kann man sie durch Umsetzung der Säure mit der ber. Menge Acetat darstellen; in letzterem Falle sind sie amorph. Durch Ausfrieren der Lsg. und Auftauen durch Zusatz von A. werden sie kristallisiert, von gleichem Aussehen wie die Säure erhalten. Durch Trocknen werden sie unl. Diejenigen der Alkalien und der alkalischen Erden bräunen sich beim Erhitzen. — Die Salze der Zus. $R_2O,4Sb_2O_5$ werden durch Umsetzung der Säure mit der ber. Menge Acetat gewonnen, am besten aus verd. Lsgg. Sie sind unl. in W., lösl. in konz. HCl, mehr oder weniger lösl. in einer Lsg. von Tetraantimonsäure. Manche von ihnen zersetzen sich in wss. Lsg. in Triantimonat. DELACROIX.

Ueber die Triantimonate vgl. bei der Triantimonsäure, S. 692.

δ) *Frémy's Metaantimonate.* — Konnten von v. KNORRE u. OLSCHEWSKY (*Ber.* **18**, (1885) 2353; **20**, (1887) 3043), sowie von DELACROIX nicht erhalten werden. — Die „Metaantimonsäure" von FRÉMY, vgl. S. 693 (nach der jetzt üblichen Bezeichnung müßte dieselbe „Pyroantimonsäure" genannt werden) bildet neutrale Salze, $R_4Sb_2O_7$ und saure Salze, $R_2H_2Sb_2O_7$; das Salz $K_4Sb_2O_7$ entsteht nach FRÉMY (*J. prakt. Chem.* **29**, (1843) 86; **34**, (1845) 292; **45**, (1848) 209) durch Schmelzen von $KSbO_3$ mit überschüssigem KOH; bei seiner Lsg. in W. zerfällt es in $K_2H_2Sb_2O_7$ und KOH. Dieses $K_2H_2Sb_2O_7$ fällt Na-Salze sofort kristallinisch, das gewöhnliche $KSbO_3$ fällt sie nicht. Vgl. bei K-Antimonate. Außerdem fällt NH_4Cl die Lsgg. des Pyrosalzes nicht, wohl aber die des gewöhnl. K-Salzes. — $K_2H_2Sb_2O_7$ geht durch Kochen seiner Lsg. in $KSbO_3$ über. FRÉMY.

Antimon und Stickstoff.

A. *Antimonnitrid?* — Das durch Destillation von Sb im N-Strom erhaltene Sb bildet ein amorphes Pulver und besitzt einen anderen Schmp., als das gewöhnl. Sb. Da man es bei der Destillation des Sb im H-Strom oder im Vakuum nicht beobachtet, so ist seine B. möglicherweise auf die Entstehung eines Sb-Nitrides zurückzuführen, das rasch wieder zerfällt. HÉRARD; vgl. S. 658.

B. *Antimontrioxyd-Ammoniak.* — Bildet sich bei der Behandlung von Antimonoxychlorid mit NH_3-Lsg. bei gewöhnl. Temp. — Weißes, körniges Pulver, ein wenig in W. lösl. BERZELIUS.

Sb_2O_5 reagiert nicht mit flüss. NH_3. ROSENHEIM u. JACOBSOHN (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 307).

C. *Ammoniumhypoantimonat* (vgl. S. 687). — Verliert in wss. Lsg an der Luft NH_3 unter Ausscheidung eines unl., sauren Salzes. BERZELIUS.

D. *Ammoniumantimonat.* — a) $(NH_4)_4Sb_2O_7$ (*Pyroantimonat*). — Die Existenz dieses von Frémy (*J. prakt. Chem.* 45, (1848) 215) angeblich dargestellten Salzes ist nach den Untersuchungen von Raschig (*Ber.* 18, (1885) 2743) unwahrscheinlich. Nach Frémy entsteht es bei der Behandlung des aus $SbCl_5$ durch W. dargestellten Hydrates mit starker NH_3-Flüssigkeit bei gewöhnl. Temp.; die S. löst sich allmählich unter B. des schwer zu isolierenden Salzes a).

b) *NH_4SbO_3 mit 2, 2.5 und 3 Mol.* H_2O. (*Metaantimonat.*) — 1. Wird durch A. aus der wie bei a) angegeben bereiteten Antimonatlsg. gefällt. Frémy. — 2. Scheidet sich aus einer Lsg. von H_3SbO_3 in warmer NH_3-Flüssigkeit beim Erkalten aus. Berzelius, Frémy. — 3. Durch Fällung der wss. Lsg. von Sb_2O_5 (vgl. S. 693) mit Ammoniumacetat. Senderens (*Bull. soc. chim.* [3] 21, (1899) 56). — 4. Bei der Behandlung von Sb_2S_3 mit ammoniakal. H_2O_2. Man fügt zu aus 30 g Kaliumantimonyltartrat gefällten und gut ausgewaschenen Sb_2S_3 500 ccm konz. NH_3-Lsg. und 900 ccm H_2O_2 von 2.5%. Die Oxydation ist rasch beendet. Etwa $^1/_6$ des Sb scheidet sich mit wenig Sulfid gemischt als Hydrat aus; in Lsg. bleiben NH_4SbO_3 und $(NH_4)_2SO_4$. Durch Zusatz des dreifachen Vol. A. scheidet sich das Antimonat aus, ebenso beim Erwärmen und nach einiger Zeit auch in der Kälte. — Obwohl in dieser Lsg. ein großer Ueberschuß von NH_3 vorhanden ist, stehen auch im frisch gefällten, nicht getrockneten Nd. Sb und NH_3 im Verhältnis 1:1. Raschig (*Ber.* 18, (1885) 2743). — 5. Bei der Fällung des gummiartigen $KSbO_3$ mit NH_4Cl. Frémy.

Enthält, nach 1) und 4) dargestellt, 3 Mol. W., Frémy, Raschig, und bildet ein kristallinisches, in W. lösl. Pulver. Frémy. Nach 2) besitzt es nur 2 Mol. W., ist amorph und unl. in Wasser. Frémy. Nach 3) ist es ein weißer Nd., der nach mehrmonatlichem Liegen an der Luft 2.5 Mol. W. enthält, über konz. H_2SO_4 1.5 Mol. verliert, bei 300° wasserfrei wird und sich bei dunkler Rotglut zersetzt. Senderens. Das mit 3 Mol. H_2O kristallisierende Salz verliert 1 Mol. desselben allmählich bei gewöhnl. Temp., wobei die Kristalle mehlartig und etwas feucht werden. Beim Kochen mit W. verliert es rasch 1 Mol. H_2O; dabei findet auch im letzteren Falle kein NH_3-Verlust statt. Auch bei Darst. der Verb. a) bildet es sich zuweilen. Die Lsg. des Salzes mit 3 Mol. H_2O ist ein gutes Reagens auf Natriumverbb. Frémy. Eine NaCl-Lsg. von 1:10 wird von der nach Darst. 4) erhaltenen, im Lit. etwa 5 g Sb enthaltenden Lsg. sofort, eine solche von 1:100 nach einiger Zeit kristallinisch gefällt; aus einer solchen von 1:1000 scheiden sich im Laufe eines Tages Kristalle von $Na_2H_2Sb_2O_7$ aus. KCl-Lsg. wird nicht verändert. Aus Mg-Salzlsgg., die mit NH_4SbO_3 versetzt sind, kristallisiert im Laufe einiger Tage $Mg(SbO_3)_2$, vgl. dieses; aus ammoniakal. Cu-Lsgg. kristallisiert Cupriammoniumantimonat. Raschig. — Wird CS_2-Dampf über schwach erwärmtes NH_4SbO_3 geleitet, so bildet sich Sb_2S_3, während sich Ammoniumpolysulfide verflüchtigen. W. Müller (*Pogg.* 127, (1866) 412).

	Raschig ber. für $NH_4SbO_3,3H_2O$.	Raschig (Nach 4)		Frémy. (Nach 1)
NH_3	7.08	6.71	7.20	10.0
Sb_2O_5	66.66	66.69	66.47	68.1

	Frémy ber. für $NH_4SbO_3,2H_2O$.	Frémy (im Vakuum getrocknet).
$(NH_4)_2O$	11.7	10.2
Sb_2O_5	72.1	74.0
H_2O	16.2	
$NH_4SbO_3,2H_2O$	100.0	

Das Salz von Senderens (nach 3) enthielt 19.94% H_2O; ber. für 2.5% Mol. 19.48. — Frémy hielt das Salz mit 3 Mol. H_2O für das saure Salz seiner Metaantimonsäure, das mit 2 Mol. H_2O für das normale der gewöhnlichen Antimonsäure; vgl. S. 696.

E. *Sog. Ammoniumtetraantimonat.* $(NH_4)_2O,2Sb_2O_5$. — Die freie S. zeigt mit NH_3 gegen Indikatoren keinen bestimmten Neutralisationspunkt. Darstellbar aus der Säure und Ammoniumacetat, wie S. 696 beschrieben. DELACROIX.

F. *Antimonnitrat.* a) $Sb(NO_3)_3$. — Durch Zufügen von $AgNO_3$ zu einer Lsg. von $SbCl_3$ in Aceton als weißer Nd. neben AgCl. NAUMANN (*Ber.* **37**, (1904) 4333).

b) $2Sb_2O_3,N_2O_5$ *oder* $N_2O_7(SbO)_4$. MICHAELIS. — Scheidet sich bei der Behandlung von Sb oder Sb_2O_3 mit HNO_3 als weißes, kristallinisches Pulver aus, BERZELIUS, BUCHHOLZ (*Taschenb.* **1806**, 89); ferner auch beim Verd. einer Lsg. von Sb_2O_3 in k., rauchender HNO_3 mit W. in weißen, perlmutterglänzenden Kriställchen. PÉLIGOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **20**, (1847) 283; *Ann.* **64**, (1847) 281). Bei der Reduktion einer $^1/_2$ n.$AgNO_3$-Lsg. mit metallischem Sb (vgl. S. 661), als am Sb haftendes graues Pulver. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] **15**, (1896) 218). Ueber die Einw. von HNO_3 auf Sb vgl. S. 659 u. 688. Verwandelt sich bei schwachem Erhitzen in Sb_2O_5, bei starkem in Sb_2O_4. Verbrennt beim Erhitzen wie Zunder. SENDERENS. — W., auch kaltes, entzieht bei längerem Auswaschen sämtliches N_2O_5. BERZELIUS. — BUCHHOLZ fand 84.66% Sb_2O_5, 15.33% N_2O_5.

G. *Antimonpentoxyd mit Stickstoffpentoxyd.* $2Sb_2O_5,N_2O_5$. — Scheidet sich als weißer, kristallinischer Nd. beim Einleiten von NO_2 in eine Lsg. von $SbBr_3$ in $CHCl_3$ oder von SbJ_3 in Ae. aus. — W. zersetzt nicht. Beim Erhitzen entsteht zunächst Sb_2O_5, dann Sb_2O_4. THOMAS (*Compt. rend.* **120**, (1895) 1116). Ueber Einw. von NO_2 auf $SbCl_3$ vgl. Kap. Sb und Cl.

	berechnet.	THOMAS. gefunden.	
Sb	64.17	64.07	64.00
N	3.74	3.89	4.05

Antimon und Schwefel.

Uebersicht: I. Antimonsulfide, S. 698. — II. Antimon, Schwefel und Sauerstoff, S. 721. — III. Antimon, Schwefel und Stickstoff, S. 727.

I. Antimonsulfide. *Uebersicht:* A. Angebliches Subsulfid, S. 698. — B. Sb_2S_3, Antimontrisulfid, (vgl. die Uebersicht daselbst), S. 699. — C. Antimontetrasulfid, S. 716. — D. Sb_2S_5, Antimonpentasulfid (vgl. Uebersicht daselbst), S. 717.

A. Angebliches Subsulfid. — Ein Sulfid mit weniger S, als der Formel Sb_2S_3 entspricht, existiert nicht. FARADAY (*Pogg.* **23**, (1831) 314) hatte die Existenz einer Verb. Sb_2S_2 vermutet. Schon BERZELIUS (*Pogg.* **37**, (1836) 163) zeigte jedoch, daß sich in der Hitze in geschmolzenem Sb_2S_3 gelöstes Sb beim Erkalten wieder ausscheidet. Arbeitet man bei Luftabschluß und läßt langsam erkalten, so findet man 63% des zugesetzten Metalles als Regulus wieder, der Rest findet sich federförmig kristallisiert in dem erstarrten Sb_2S_3 verteilt und bleibt bei der Behandlung der Schmelze mit HCl zurück. Sb_2S_3 mischt sich in geschmolzenem Zustande nicht in jedem Verhältnis mit geschmolzenem Sb; die beiden Körper bilden vielmehr zwei Schichten, von denen die der Hauptsache nach aus Sb bestehende beim Erstarrungspunkte soviel Sb_2S_3 aufnehmen kann, daß der S-Gehalt 1.5% beträgt, während er in der anderen Schicht auf 25% sinkt (ber. für reines Sb_2S_3: 28.7%; ber. für Sb_2S_2: 21%). Der Erstarrungspunkt des reinen Sb sinkt hierbei von 632° auf 615°, der des Sb_2S_3 von 555° auf 515°. PÉLABON (*Compt. rend.* **138** a, (1904) 277).

Zusammensetzung der Sulfidphase bei Ggw. von metall. Sb bei verschiedenen Tempp.:

Temp.	539	595	640	660	698 q	702	750	800 q	825	960
% Sb	11.28	13.2	14.34	15.72	16.5	16.0	17.96	20.1	20.0	20.6

Temp.	1086	1108	1130	1167 q	1180 q	1180
% Sb	21.0	21.8	21.3	21.2	21.1	21.9

(q bedeutet Messung in Quarz)

Bei 1180° siedet die Lsg. lebhaft. Es ergibt sich aus obigen Zahlen das Verhältnis

$$\frac{\text{überschüss. Sb}}{Sb_2S_3 + Sb} \times 100: \quad \begin{array}{l} \text{unterhalb } 810° = 20.33 + {}^1/_{30}\,(t-810), \\ \text{oberhalb } 810° = 20.33 + {}^4/_{1000}\,(t-810). \end{array}$$

Dies Verhältnis stellt also sehr angenähert eine Funktion der Temp. dar. GUINCHANT u. CHRÉTIEN (*Compt. rend.* **142**, (1906) 709). — Kühlt man eine bei Ggw. von metallischem

Sb bei höherer Temp. erhaltene Schmelze von Sb_2S_3 langsam ab, so ist die erstarrte M. leitend; kühlt man sie aber schnell ab, so leitet sie nicht. Bringt man die leitende M. langsam wieder zum Schmelzen, so scheidet sie Sb ab und verliert ihre Leitfähigkeit. GUINCHANT u. CHRÉTIEN (*Compt. rend.* **142**, (1906) 709).

UNGER (*Arch. Pharm.* [2] **147**, (1871) 199; [2] **148**, (1871) 2) glaubte gefunden zu haben, daß sich bei der Behandlung von Sb_2S_3 mit wss. NaOH oder Na_2S bei Luftabschluß neben einem Sulfantimonit auch Antimonat und Sulfantimonat in namhafter Menge bilden und schrieb diese Oxydation einer Reduktion von Sb_2S_3 zu Sb_2S_2 zu, welches er jedoch nicht isolieren konnte; aus der betreffenden Lsg. fällen SS. Sb_2S_3.

B. Antimontrisulfid. Sb_2S_3. — *Uebersicht*: I. *Kristallinisches.* a) Geschichte, S. 699. — b) Vorkommen, S. 699. — c) Bildung, S. 699. — d) Gewinnung bzw. Darstellung, S. 700. — e) Physikalische Eigenschaften. α) Des natürlichen, S. 701. — β) Des künstlichen, S. 701.

II. *Amorphes.* a) Bildung und Darstellung (auch des „Antimonzinnobers"), S. 702. — b) Physikalische Eigenschaften, S. 704. — c) Thermochemisches, S. 705. — d) Chemisches Verhalten. α) Des Antimonzinnobers, S. 706. — β) Verhalten der verschiedenen Modifikationen, S. 706. — γ) Kermes, S. 711.

III. *Kolloidale Lösung.* a) Darstellung, S. 712. — b) Eigenschaften, S. 713.

IV. *Verbindung des Sb_2S_3.* a) Mit H_2O, S. 714. — b) Mit H_2S, S. 714. — c) Mit Metallsulfiden. α) Allgemeines, S. 714. — β) Darstellung, S. 715.

I. Kristallinisches Antimontrisulfid. — Graues Antimonsulfid, Antimonium crudum, Spießglanz, Spießglas; bis zum Jahre 1787 wird unter Stibium oder Antimonium stets Sb_2S_3 verstanden. KOPP. — a) *Geschichtliches*: War schon im Altertum bekannt, vgl. S. 643. BASILIUS VALENTINUS erkannte seinen S-Gehalt, KUNKEL lehrte den S durch H_2SO_4 daraus abscheiden, BOERHAVE (1732) bezeichnete es als Metallsulfid. Den häufig vorkommenden As-Gehalt bemerkten LIBAVIUS u. SALA (1617) KOPP.

b) *Vorkommen:* Im Ur- und Uebergangsgebirge; vgl. S. 644.

c) *Bildung.* 1. *Aus den Elementen.* α) Durch Zusammenschmelzen, wobei sich eine schwache Flammenerscheinung zeigt. — β) Durch starkes Zusammenpressen des gepulverten Gemenges. SPRING (*Ber.* **16**, (1883) 999), vgl. unten, 7). — γ) Durch Erhitzen mit W. unter Druck. GEITNER (*Ann.* **129**, (1864) 359), vgl. S. 659 u. 700.

2. *Durch Erhitzen von Sb mit wss. SO_2.* GEITNER. Leitet man SO_2 über erwärmtes Sb, so ensteht das amorphe Sb_2S_3. UHL, vgl. S. 659.

3. Ob das bei Einw. von SO_2Cl_2 auf Sb neben $SbCl_3$ entstehende Sb_2S_3 die kristallisierte oder die amorphe Modifikation ist nicht angegeben. HEUMANN u. KÖCHLIN (Ber. **16**, (1883) 1625); vgl. auch S. 660.

4. *Durch Schmelzen eines der Oxyde mit überschüssigem S,* besonders leicht bei Zusatz von wenig Jod. JANNASCH u. REMMLER (*Ber.* **26**, (1893) 1425). Auch beim Erhitzen von Antimonaten mit überschüssigem S bildet sich Sb_2S_3. UNGER (*Arch. Pharm.* [2] **147**, (1871) 193).

5. *Durch Einw. von H_2S auf $SbCl_3$* in Dampfform. DUROCHER (*Compt. rend.* **32**, 823; *J. B.* **1851**, 17); ARCTOWSKI (*Z. anorg. Chem.* **8**, (1895) 220); statt $SbCl_3$ ist auch jede andere Sb-Verb. verwendbar. CARNOT (*Compt. rend.* **89**, (1879) 169).

6. *Durch* mehrstündiges *Erhitzen von Kaliumantimonyltartrat mit* einer wss., weinsauren Lsg. von *NH_4CNS* auf 230 bis 250°. WEINSCHENK (*Z. Kryst.* **17**, 499; *C.-B.* **1890**, II, 406); oder durch Erhitzen mit KCNS; bei niederer Temp. bildet sich hierhei das amorphe, bei höherer das kristallisierte Sulfid. WARREN (*Chem. N.* **66**, 187; *C.-B.* **1893**, I, 123).

7. *Aus amorphem Sb_2S_3.* — Dasselbe läßt sich in kristallisiertes überführen: α) Durch Erhitzen auf 200° im Strome eines indifferenten Gases; bei 180 bis 190° wird es zwar dunkler, aber beim Erkalten wieder rot. H. ROSE (*Pogg.* **89**, (1853) 131). Die Umwandlung findet zwischen 210 und 220° statt; sie beginnt an einer Stelle und pflanzt sich dann nach allen Richtungen fort. COOKE (*Proc. Am. Acad.* **13**, (1877) 27); die Umwandlung des schwarzen wie roten amorphen Sb_2S_3 in kristallisiertes erfordert bei 265° im Vakuum mehrere Tage. Zylinder, welche durch leichtes Zusammenpressen von rotem Sb_2S_3 geformt sind, zeigen nach der Umwandlung sogar mit bloßem Auge erkennbare Kristalle. SPRING (*Z. physik. Chem.* **18**, (1895) 556). — CARNOT (*Compt. rend.* **89**, (1879) 169) erhitzt

im H_2S-Strom. Die Umwandlung erfolgt auch beim Schmelzen. Mourlot (*Compt. rend.* **123**, (1896) 54). — β) Durch Erhitzen mit W. im geschlossenen Rohr auf 200°, Schürmann (*Ann.* **249**, (1889) 336), auf 300°, Sénarmont (*Ann. Chim. Phys.* [3] **32**, 129; *J. B.* **1851**, 316): beim Kochen mit W. findet die Umwandlung nicht statt. H. Rose. — Durch Behandeln mit einigen verd. SS., besonders HCl. Proust; Rose (*Pogg.* **89**, (1853) 132 u. 138); J. Lang (*Ber.* **18**, (1885) 2716); Ditte (*Compt. rend.* **102**, (1886) 212). — Läßt man HCl auf überschüssiges, amorphes, auf nassem Wege dargestelltes Sb_2S_3 einwirken, so wird bereits bei gewöhnl. Temp. (15 bis 18°) H_2S frei und das Sb_2S_3 färbt sich allmählich dunkler, und wird schließlich schwarz und kristallinisch; je konzentrierter die S. ist, desto rascher findet die Umwandlung statt; bei Einw. verd. SS. bilden sich indessen schönere Kriställchen. Die vollständige Umwandlung in kristallisiertes Sulfid dauert bei einer HCl von

Proz.:	23 bis 20	18	16	15	14	13	1
Tage:	8	13	21	26	33	40	150.

J. Lang. — Sowohl das auf trockenem Wege dargestellte, als das gefällte, amorphe Sulfid gehen durch Kochen mit so stark verd. HCl, daß nur wenig Sulfid gelöst wird, in kurzer Zeit (15 Minuten bis zwei Stunden) in die kristallinische Modifikation über, das erstere rascher als das letztere. Rose. — Auch HBr bewirkt die Umwandlung. Ditte. — Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 findet der Uebergang gleichfalls statt, aber langsamer und unvollkommen. Rose. Durch langes Kochen ohne Ersatz des verdampfenden W. läßt sich das amorphe Sb_2S_3 vollständig zersetzen; es bildet sich kristallinisches Sb_2S_3 und Antimonsulfat. Ditte. — Weinsäure, wie überhaupt SS., welche Sb_2S_3 nicht zu lösen vermögen, bewirken diese Umwandlung nicht. H. Rose.

8. *Aus Sb_2S_5.* — α) Durch Erhitzen auf 200 bis 230° im CO_2-Strom. H. Rose (*Anal. Chem.* 6. Aufl. II, 295), Paul (*Z. anal. Chem.* **31**, (1892) 539); vgl. Sb_2S_5. — β) Durch längere Einw. von Sonnenlicht auf Sb_2S_5, welches sich in verd., H_2S-haltiger HCl befindet. Dicke Klumpen, die sich durch Schütteln nicht zerteilen lassen, werden nur an der Oberfläche zersetzt. Man beseitigt den dem schwarzen, kristallinischen Sb_2S_3 beigemengten S, welcher sich u. Mk. erkennen läßt, durch Waschen mit CS_2. Brauner (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 527). — γ) Man verteilt das Sb_2S_5 in verd. HCl und leitet durch die auf wenigstens 98° erwärte Flüssigkeit H_2S. Bei niedrigeren Tempp. findet die Zers. nicht statt, auch nicht, wenn $CrCl_3$ (vgl. δ) zugegen ist. Brauner. — δ) Durch Einw. von H_2S bei mindestens 70° auf eine Lsg. von H_3SbO_4 in HCl bei Ggw. von $CrCl_3$ (herrührend von dem zur Oxydation benutzten Chromat). Die Rk. beruht wahrscheinlich auf einer zwar geringfügigen Reduktion des $CrCl_3$ durch H_2S und auf Oxydation des entstandenen $CrCl_2$ auf Kosten der H_3SbO_4. Brauner. Der zuerst entstehende, orangefarbene Nd. wird allmählich vollständig schwarz, Bosek (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 524). Der sich bei dem Prozeß ausscheidende S ist in CS_2 unl. Brauner. (Vgl. auch Sb_2S_5). — ε) Durch Erhitzen mit einer Lsg. von $NaHCO_3$ im Rohr auf 250°. Sénarmont (*Ann. Chim. Phys.* [3] **32**, (1851) 129).

d) *Gewinnung bzw. Darstellung.* — 1. Im großen durch Ausschmelzen des Grauspießglanzerzes aus der begleitenden Bergart; das so erhaltene Prod. heißt „Antimonium crudum" (vgl. S. 646). Es enthält häufig As, Wackenroder (*Arch. Pharm.* [2] **71**, (1852) 257), Reichard (*Arch. Pharm.* [2] **91**, (1857) 136), Pb bis zu 10%, Wittstein (*Repert.* [3] **5**, (1850) 67), Reichard; Fe (bis zu 1%), Cu und andere Metalle. Vgl. Lipp, bei Priwoznik (*Berg-hüttenm. Jahrbuch*, Bd. 35; *J. B.* **1886**, 2025). — Pb, Fe, Cu weist man im Sb_2S_3 in ähnlicher Weise nach, wie im metallischen Sb (vgl. S. 651); das As entweder durch Schmelzen mit $NaNO_3$ und Na_2CO_3 und Behandeln der Schmelze mit k., alkoholhaltigen W., wobei etwa vorhandenes As als $NaAsO_3$ in Lsg. geht, oder durch wiederholte Behandlung der gepulverten Sbst. mit HCl, wobei As_2S_3 im Rückstand bleibt, Liebig, oder durch Digestion mit wss. NH_3, wobei sich aber außer dem As_2S_3 auch etwas Sb_2S_3 löst, weshalb man die Lsg. vor der Prüfung mit HCl einige Tage an der Luft zur Abscheidung des gelösten Sb_2S_3 stehen läßt, Garot (*J. prakt. Chem.* **29**, (1843) 83); bewirkt HCl hierbei nur eine weiße Trübung, so rührt diese von Sb_2O_3 her, welches noch im NH_3 gelöst enthalten war. Garot (*J. Pharm. Chim.* [3] **3**, (1843) 118). Vgl. Fresenius (*Qualitat. Anal.* 16. Aufl. S. 245 ff.). Einen Gehalt an Sb_2O_3 erkennt man an der B. von H_2O beim Erhitzen im H-Strom. Rose. — Von As kann man Sb_2S_3 durch 48-stündiges Digerieren mit der doppelten Menge wss. NH_3 fast vollständig befreien. Weigand (*C.-B.* **1840**, 175). Die Reinigung von den anderen fremden Metallen ist schwierig, es ist daher

einfacher, zur Darst. von reinem Sb_2S_3 von reinen Sb-Verbb. auszugehen. — 2. Man trägt ein Gemenge von 13 T. gereinigtem Sb und 5 T. S nach und nach in einen glühenden Tiegel ein und erhitzt bis zum Schmelzen; war das Sb nicht fein gepulvert, so setzt es sich als Regulus zu Boden, man muß dann nochmals mit S umschmelzen. LIEBIG (*Mag. Pharm.* **35**, 120; *Ann.* **7**, (1833) 1; **31**, (1859) 57). — 3. Man sättigt eine Lsg. von Sb_2O_3 in verd. HCl mit H_2S und leitet hierauf durch die zum Sieden erhitzte Fl. einen Strom von CO_2. MITCHELL (*Chem. N.* **67**, 291; *C.-B.* **1893**, II, 254).

e) *Physikalische Eigenschaften.* α) *Des natürlichen.* — Der Antimonit kristallisiert rhombisch, isomorph mit Wismutglanz, Selenwismutglanz (Frenzelit). Ausgezeichnet kristallinisches flächenreiches Mineral; es sind über 80 Formen beschrieben worden. KRENNER (*Ber. Wien. Akad.* **1864**, 51; *Z. Kryst.* **10**, (1885) 90); DANA (*Z. Kryst.* **9**, (1884) 29); SELIGMANN (*Z. Kryst.* **6**, (1882) 102). — a : b : c = 0.9926 : 1 : 1.0179. E. S. DANA. (110) : (1$\bar{1}$0) = 89°34′; (001) : (101) = 45°43′; (001) : (011) = 45°3½. GROTH (*Chem. Kryst.* I, 159). HINTZE (*Hdb.* I, 366). — Japanische Kristalle sind bis ½ m lang. Die vertikalen Flächen sind fast immer längsgestreift, die Prismen sind oft gebogen und geknickt. Häufig strahlenförmig oder in Drusen gruppiert, zuweilen unregelmäßig verwachsen; kommt auch in kristallinisch-faserigen und körnigen Aggregaten, sowie in dichten MM. vor. Selten sind Pseudomorphosen nach Senarmontit (vgl. S. 679). HINTZE (*Z. Kryst.* **6**, (1882) 410). Bleigrau, von großem Metall(Stahl-)glanz, oft schwarz oder bunt angelaufen, undurchsichtig, leicht zerbrechlich, von schwarzem Strich. Sehr vollkommen spaltbar nach b{010}, die Spaltflächen sind stark glänzend, oft horizontal gestreift; Gleitfläche nach c{001}. Härte 2 bis 2.5. D. 4.52 bis 4.75, CLARKE; 4.624, SCHRÖDER (*Ber.* **7**, (1874) 898; *J. B.* **1879**, 34); 4.603, NEUMANN (*Pogg.* **23**, (1831) 1).

β) *Des künstlichen.* — Das im großen gewonnene „Antimonium crudum" und das durch Zusammenschmelzen der Elemente dargestellte Sb_2S_3 bildet eine strahlig kristallinische, dunkelgraue, metallglänzende Masse. Nach 1 β) grauschwarzer, glänzender Block, SPRING, nach 1 γ), 2), 5), 7 γ), 8 β, γ, δ u. ε) kleine, nadelförmige Kristalle, nach 6) lange, stahlglänzende Nadeln, WEINSCHENK, nach 7 α) und 8 α) mikrokristallinische, grauschwarze Masse. H. ROSE. Nach 7 β) grau, metallähnlich, undeutlich kristallinisch. SÉNARMONT. Das nach 7 β) durch langsame Einw. von HCl in der Kälte dargestellte Sulfid bildet ein Haufwerk kleiner, spießiger Kriställchen von 0.022 mm Länge mit schiefer Endigung. LANG. — Sehr spröde; das Pulver, selbst das feinste, ist schwarz; u. Mk. erscheint es glasig. ROSE. — D. des durch Zusammenschmelzen der Elemente erhaltenen: $D.^{16}$ 4.614, falls fein gepulvert 4.641, ROSE; 4.89, DITTE; $D.^{0}$ 4.659, GUINCHANT u. CHRÉTIEN (*Compt. rend.* **142**, (1906) 709). $D.^{13}$ 4.63; $D.^{643}$ 3.84; $D.^{1116}$ 3.82. — Die Ausdehnung während des Schmelzens beträgt ca. 17%. GUINCHANT u. CHRÉTIEN. D. des durch Erhitzen von amorphem Sulfid entstandenen: 4.752, KARSTEN (*Schw.* **65**, (1832) 395); $D.^{16}$ 4.753 bis 4.806, ROSE; $D.^{27}$ 4.29, COOKE (*Proc. Am. Acad.* **12**, (1877) 127) (möglicherweise durch organische Substanz verunreinigt); $D.^{0}$ 4.652, GUINCHANT u. CHRÉTIEN. — D. des durch Erhitzen des amorphen mit verd. HCl dargestellten: $D.^{16}$ 4.670, ROSE, 5.01, DITTE; des durch Erhitzen von Sb_2S_5 erhaltenen: 4.57, ROSE. Die höheren Werte von KARSTEN u. DITTE sind nach GUINCHANT u. CHRÉTIEN auf Verunreinigungen zurückzuführen. — Leicht schmelzbar, ROSE; Schmp. 555°, PÉLABON (*Compt. rend.* **138**, (1904) 277); 540°, GUINCHANT u. CHRÉTIEN (*Compt. rend.* **138**, (1904) 1269). Zieht sich beim Erstarren unter B. von Rissen stark (vgl. oben) zusammen.

Siedet bei starker Glühhitze und läßt sich bei Abschluß der Luft unzers. destillieren.

Die kryoskopische Konstante des geschmolzenen Sb_2S_3 ergibt sich aus Versuchen mit geschmolzenem Cu_2S resp. HgS zu 797 resp. 788, PÉLABON (*Compt. rend.* **140**, 1389; *C.-B.* **1905**, II, 98); ermittelt mit Ag_2S als Zusatz:

793.6, mit PbS als Zusatz 788.7. Nach der van t'Hoff'schen Formel würde sich daraus die Schmelzwärme zu 16.7 Kal. ergeben, experimentell wurde 17.5 gefunden. — Mittlere spez. Wärme bei 20 bis 500° = 0.0816; spez. Wärme des festen Sb_2S_3 bei 500°: 0.220; des flüssigen bei 582°: 0.263. Guinchant u. Chrétien (*Compt. rend.* **138** b, (1904) 1269). Spez. Wärme 0.0907, Neumann, bei Kopp (*Ann. Suppl.* **3**, 1 u. 289; *J. B.* **1864**, 50); des natürlichen, mit S umgeschmolzenen 0.0840, Regnault (*Pogg.* **53**, (1841) 75). — Thermochemisches vgl. S. 705.

				Antimonit		
			a.	b.	c.	d.
	ber. von Schneider		von Arnsberg	von Neu-Seeland	von Magurka	von Arkansas
2Sb	240.20	71.48	71.48	71.09	69.87	71.22
3S	96.00	28.52	28.52	28.47	27.60	28.51
			Fe	0.28	0.11	0.24
Sb_2S_3	336.20	100.00	100.00	99.84	97.58	99.97

Antim. crudum v. Ungarn. Wittstein.	Cooke. Aus amorphem, durch Erhitzen dargestellt	Brauner Nach 8 b)	Brauner Nach 8 c)
71.98	71.45	71.73	70.5
28.02	28.55	28.51	29.5
100.00	100.00	100.24	100.0

a) wurde von Schneider zur At.-Gew. Bestimm. des Sb benutzt, vgl. S. 662, und war As-frei; b), von Muir (*Phil. Mag.* [4] **42**, 236; *J B.* **1871**, 1135) analysiert, enthält Spuren von As; c), von Loczka (*Mathem. naturw. Ber. Ungarn* 8, 99; *C.-B.* **1891**, I, 986) analysiert, enthält ferner 0.12% Cu und 2.25% Pb; d), von Ch. Waite (*Engin. Mining J.* **31**, 146; *Wagner's Jahresber.* **1881**, 123) analysiert, enthält noch 0.05% Cu, 0.11% Bi und Spuren von As und Ag. — Ein Antimonit von Brandholz im Fichtelgebirge bestand aus 65.85% Sb, 8.37% Pb und 25.78% S und enthielt außerdem noch Spuren von Fe und As. Reichard (*Arch. Pharm.* [2] **91**, (1857) 145). Ein solcher von Nicaragua enthielt 0.58% Ag und 0.000044% Au. Wittig (*Nordamer. Monatsber.* **3**, 486; *J. B.* **1852**, 844; *C.-B.* **1852**, 122).

II. Amorphes Antimontrisulfid. a) *Bildung und Darstellung.* — 1. Bei sehr rascher Abkühlung von geschmolzenem, kristall. Sb_2S_3. Fuchs (*Pogg.* **31**, (1834) 578); H. Rose (*Pogg.* **89**, (1853) 123). Man schmilzt das Sulfid in einem dünnen Glase längere Zeit und wirft es möglichst schnell in eiskaltes Wasser. Je weniger lange geschmolzen wird und je langsamer die Abkühlung vor sich geht, desto weniger amorphes Sulfid wird gebildet. Fuchs. Nach H. Rose erhält man die beiden Sulfide nebeneinander, selten nur das amorphe. Ditte (*Compt. rend.* **102**, (1886) 212) gelang auf diese Weise die Darst. nicht, er erhielt vielmehr stets das schwarze Sulfid in Pulverform zurück, allerdings von etwas geringerer D., nämlich 4.49 bis 4.59. — Gießt man geschmolzenes Sb_2S_3 in dünnem Strahle in W., so erhält man die krist. Modifikation als schwarzes, grobkörniges Pulver von schwarzem Strich und D^{16}. 4.56. — Leitet man über schmelzendes Sb_2S_3 einen raschen Strom von trockenem CO_2, so bildet sich in geringer Entfernung vom geschmolzenen Sulfid ein zinnoberrotes Sublimat von amorphem Sb_2S_3. H. Rose. — Ein lilagefärbtes Prod., welches wahrscheinlich mit dem von Rose beschriebenen amorphen Sb_2S_3 identisch ist, wird rein erhalten, wenn man ein in einem Glasrohr befindliches Schiffchen, welches mit synthetisch dargestelltem Sb_2S_3 beschichtet worden ist, im N-Strome auf ca. 850° erhitzt und kurz hinter der Erhitzungsstelle einen Wasserkühler in das Rohr einführt, auf welchem sich dasselbe kondensiert. Beigemengten S entfernt man durch Erschöpfen mit CS_2, zuerst beim Siedepunkt desselben, dann bei 110° im zugeschmolzenen Rohr. Guinchant u. Chrétien (*Compt. rend.* **139** a, (1904) 51).

2. Bei der Zers. wss. Lsgg. der Sulfantimonite von Alkali- oder Erdalkalimetallen durch verd. stärkere Säuren. — Sulfantimonitlsgg. erhält man durch Sättigen von wss. K_2S mit Sb_2S_3 oder durch Kochen einer Lsg. von Na_3SbS_4 mit gepulvertem Sb, Duflos, oder durch Kochen von Sb_2S_3 mit Alkalikarbonatlsgg., oder durch Digestion mit Alkalien; kocht man Sb_2S_3 mit letzteren, so bildet sich gleichzeitig Sulf-

antimonat. Man erhitzt den Nd., um alles Alkali zu entfernen, mit verd. H_2SO_4. LIEBIG.

3. Durch Einw. von H_2S auf Sb_2O_3-Salzlsgg. — *α*) Man leitet durch eine mit Weinsäure versetzte, verd. Lsg. von Sb_2O_3 in HCl einen Strom von H_2S bis zur Sättigung und erwärmt gelinde; der Nd. wird anhaltend mit warmem W. gewaschen. H. ROSE. Ohne Zusatz von Weinsäure entsteht ein orange gefärbtes Sulfochlorid (vgl. dies), das durch H_2S nicht vollständig zersetzt wird und dessen Cl-Gehalt durch Auswaschen nicht zu beseitigen ist. GMELIN, DUFLOS (*Br. Arch.* **31**, 94; **36**, 278; *Schw.* **62**, (1830) 210; **67**, (1833) 269). Um die Beimengung von Sulfochlorid zu verhindern, sind auf 2 g Sb, die in 30 ccm konz. HCl gelöst worden sind, 15 g Weinsäure nötig. COOKE. Nach SCHÄFFELER (*Chem. N.* **22**, 190; *Z. anal. Chem.* **10**, (1871) 343) ist es zweckmäßig, die Fällung in der Siedehitze vorzunehmen, da dann ein dichtes, körniges, leicht auszuwaschendes Sulfid entsteht (vgl. unten, die Einw. von verd. h. HCl auf Sb_2S_3). — *β*) Das aus Kaliumantimonyltartrat gefällte Sulfid enthält häufig Bitartrat; man befreit es hiervon durch Waschen mit K_2CO_3-haltigem Wasser. SCHMIDT (*Mag. Pharm.* **13**, 56). Vgl. unten, „Kolloidale Lsg. von Sb_2S_3". Auch ammoniakal. Lsgg. von $SbCl_3$ in Weinsäure und W. werden durch H_2S gefällt (Unterschied von ammoniakal. $SbCl_5$-Lsgg.). FINKENER (*J. Chem. Soc. Ind.* **8**, 733; *Chem. Ztg.* **13**, Rep. 201; *C.-B.* **1889**, II, 380).

4. Durch Einw. von $Na_2S_2O_3$ auf Lsgg. von Sb_2O_3-Salzen, nach: $2SbCl_3 + 9Na_2S_2O_3 = Sb_2S_3 + 3Na_2S_4O_6 + 3Na_2SO_3 + 6NaCl$. Gleichzeitig bilden sich Spuren von H_2SO_4. VORTMANN (*Ber.* **22**, (1889) 2311); dabei erhält man je nach den bestehenden Konz.- und Temp.-Verhältnissen das Sulfid entweder orange oder dunkelrot gefärbt. Diese letztere Modifikation, der

„*Antimonzinnober*", wurde von einigen Autoren für ein Antimonoxysulfid gehalten, so von STROHL für $Sb_4S_3O_3$, von R. v. WAGNER u. CARNOT für $Sb_4S_4O_2$, ist indessen auf Grund von Analysen (vgl. S. 706) sorgfältig gereinigter Präparate als Sb_2S_3 anzusehen und der etwaige O-Gehalt einer Verunreinigung durch Oxychlorid zuzuschreiben. Dies wird durch die Beobachtung von J. LANG, vgl. S. 709, daß rotes Sb_2S_3 auch bei der Einw. von H_2S auf Lsgg. von $SbCl_3$ unter bestimmten Umständen entsteht, bestätigt. — *Geschichtliches:* Die B. des Antimonzinnobers bei der Einw. von $Na_2S_2O_3$ auf schwach saure Lsgg. von $SbCl_3$ wurde zuerst von HIMLY (1842) beobachtet. Den Namen „Antimonzinnober" erhielt der Körper von STROHL (1849). Darstellungsmethoden sind von STROHL, UNGER u. PETTENKOFER, MATHIEU-PLESSY, BÖTTGER, KOPP, R. v. WAGNER, ausgearbeitet worden. — Literatur alphabetisch: AKERMANN (*Oefvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1861**, 235; *J. prakt. Chem.* **86**, (1862) 57); BAUBIGNY (*Compt. rend.* **119**, (1894) 687); BÖTTGER (*J. prakt. Chem.* **70**, (1857) 437); CARNOT (*Compt. rend.* **103**, (1888) 258; *Z. anal. Chem.* **27**, (1888) 651); HIMLY (*Ann.* **43**, (1842) 150); KOPP (*Bull. soc. Mulhouse* **148**, 379; *C.-B.* **1859**, 945); J. H. LONG (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, 342; *C.-B.* **1896**, I, 1049); MATHIEU-PLESSY (*Bull. soc. Mulhouse* No. 130; *C.-B.* **1855**, 905); PETTENKOFER u. UNGER (*Dingl.* **113**, 215; *C.-B.* **1849**, 714); RIECKHER (*N. Jahrb. Pharm.* **6**, (1856) 260); STROHL (*J. Pharm. Chim.* [3] **16**, 11; *C.-B.* **1849**, 713); TECLU (*Dingl.* **236**, 336; *Wagners Jahresb.* **1880**, 403); v. WAGNER (*Wagners Jahresb.* **1858**, 235; **1862**, 331). — *Darstellung.* *α*) Man verteilt 5 T. festes $SbCl_3$ in 25 T. W., fügt eine Lsg. von 6 T. krist. $Na_2S_2O_3$ in 25 T. W. hinzu und erhitzt gerade bis zum Sieden. STROHL. Bei der Annahme, daß die B. des Zinnobers nach der angeführten Gleichung erfolgt, würden auf 113 T. $SbCl_3$ 557 T. krist. $Na_2S_2O_3$ erforderlich sein. — Da sich dem Zinnober meist etwas Oxychlorid beimengt, so muß er zunächst mit verd. HCl gewaschen werden und dann erst mit Wasser. — *β*) 4 Vol. einer Lsg. von $SbCl_3$, D. 1.11, werden mit 6 Vol. W. verdünnt, 10 Vol. einer Lsg. von $Na_2S_2O_3$, D. 1.19, zugesetzt und auf dem Wasserbade allmählich erwärmt. Die bei der Verd. der $SbCl_3$-Lsg. mit dem W. entstehende Trübung verschwindet auf Zusatz des $Na_2S_2O_3$ zunächst wieder; bei 30° scheidet sich ein orangeroter Nd. aus, der mit steigender Temp. dunkler wird und bei 55° eine zinnoberrote Farbe annimmt. MATHIEU-PLESSY, TECLU. — BÖTTGER erwärmt langsam 1 T. einer 33.33%igen Lsg. von $SbCl_3$ mit einer solchen von 1½ T. krist. $Na_2S_2O_3$ in 3 T. Wasser. KOPP verwendet zur Darst. im großen CaS_2O_3. — Nach AKERMANN entsteht der Zinnober bei der Einw. von $Na_2S_2O_3$ im Ueberschuß auf eine schwach saure Lsg. von $SbCl_3$ bei gewöhnl. Temp. und bei kurzem Erhitzen; ist $SbCl_3$ im Ueberschuß, so erhält man einen schwarzen Nd.; erhitzt man im ersteren Falle zu lange, so bildet sich ebenfalls ein schwarzer Nd. — Der Zinnober entsteht nur in saurer oder neutraler (Kaliumantimonyltart[illegible] schon in sehr schwach alkal. Lsg. bildet er sich nicht, auch nicht d[illegible] oder H_2S auf Sb^{III}-Salze (vgl. dagegen die Beobachtung von J[illegible]

erhält man ihn durch Einw. von Sb_2O_3 auf Lsgg. von $Na_2S_2O_3$, selbst unter Druck; in diesem Falle bildet er sich jedoch in geringer Menge bei Zusatz von Schwefel, aber nicht proportional der zugesetzten Menge. Dagegen läßt er sich durch Einw. von $Na_2S_2O_3$ auf Antimonoxychlorid darstellen. LONG. — Mischt sich infolge gleichzeitig stattfindender Zers. des Thiosulfats durch HCl dem Sulfid freier S bei, so beseitigt man diesen durch Extraktion mittels CS_2 oder heißen Terpentinöls. — Fügt man zu einer Lsg. von 1 bis 2 g krist. $Na_2S_2O_3$ in einigen ccm W. ebensoviel einer gesättigten Lsg. von SO_2 und nur eine sehr kleine Menge einer Sb^{III}-Verb., so entsteht beim Kochen eine rot opalisierende Flüssigk. mit bläulichem Reflex. NILSON (*Z. anal. Chem.* **16**, (1877) 424). — γ) Eine Lsg. von 4 T. Kaliumantimonyltartrat mit 3 T. Weinsäure und 18 T. W. wird bei 60 bis 70° mit einer kaltgesättigten Lsg. von $Na_2S_2O_3$ vermischt und auf 80 bis 90° erwärmt; das so dargestellte Prod. enthält S in geringer Menge beigemischt. R. WAGNER, TECLU, BAUBIGNY. Der Zinnober bildet sich auch bei gewöhnl. Temp. im Laufe eines Tages. BAUBIGNY. — Ueber die analytische Verwendung der Fällbarkeit von Sb^{III}- und Sb^{V}-Lsgg. in HCl durch $Na_2S_2O_3$ vgl. VOHL (*Ann.* **96**, (1855) 240); LENSSEN (*Ann.* **114**, (1860) 118); FRESENIUS (*Quantitat. Anal.*, 6. Aufl. I, 640); LESSER (*Inaug.-Dissert. Berlin* 1880); ORLOWSKI (*Z. anal. Chem.* **22**, (1883) 358); VORTMANN (*Monatsh.* **7**, (1886) 421); CARNOT (*Compt. rend.* **103**, (1886) 258).

5. Durch langsame Einwirkung von H_2S auf erwärmte, chlorwasserstoffsaure Lsgg. von H_3SbO_4 gleichzeitig mit Sb_2S_5 (vgl. dieses) BOSEK.

6. Durch Einw. von S oder H_2S auf SbH_3 (vgl. S. 672) JONES, BRUNN.

7. Aus dem „Kermes" (vgl. S. 711) genannten Gemenge von amorphem Sb_2S_3 mit Sb_2O_3 bzw. Na(K)-Antimonit durch Behandeln mit Weinsäure bzw. Essigsäure.

8. Eine braune Farbe, welche Antimonsulfid und BaS_2O_3 enthält, wird dargestellt, wenn man eine Lsg. von Baryumsulfantimonat mit den hauptsächlich aus SO_2 bestehenden Gasen behandelt, welche sich bei der Röstung von Schwefelmetallen, besonders Antimonmetallen bilden. Statt der Ba-Verb. lassen sich auch solche anderer Alkali- oder Erdalkalimetalle verwenden. BRUNET (*D. R.-P.* 172410 (1906); *C.-B.* **1906**, II, 727).

b) *Physikalische Eigenschaften.* — Nach 1) dichte, rissige, dunkelbleigraue, in dünner Schicht hyazinthrote durchscheinende M. von muscheligem Bruch; das Pulver ist rotbraun. FUCHS. Ritzt Antimonit ziemlich stark, FUCHS, ROSE, auch Steinsalz und Kalkspat, ROSE. Das von ROSE erhaltene Prod. bestand aus einer geringen Menge eines roten, auf dem W. schwimmenden Pulvers, hauptsächlich aber aus grobkörnigem, schwarzem Sulfid, das beim Zerreiben ein schwarzes Pulver lieferte. Dieses hat einen dunkleren Farbton, als das gefällte Sulfid. Es zeigte u. Mk. keine Spur von kristallinischer Struktur. ROSE. — Die violette Form von GUINCHANT u. CHRÉTIEN zeigt sich u. Mk. als aus formlosen, orangeroten Partikeln bestehend, welche sich äußerlich von gefälltem rotem Sb_2S_3 stark unterscheiden. — Nach 2), 3) und 5) gefällt orangeroter, voluminöser Nd., der beim Trocknen zusammenschrumpft und dann ein rotbraunes, lockeres Pulver bildet. Das nach 2) durch Fällung einer Lsg. von Sb_2S_3 in wss. Na_2S mit einer Säure dargestellte Sulfid besitzt die Farbe des $Fe(OH)_3$ und hält hartnäckig Alkali zurück. UNGER (*Arch. Pharm.* [2] **148**, (1871) 11). Das nach 8) erhaltene ist als braune Farbe verwendbar. — Der nach 4) gewonnene „Antimonzinnober" stellt ein feines, feurig dunkelrotes, geruch- und geschmackloses Pulver dar, das u. Mk. aus gleichmäßigen Körnchen ohne kristallinische Struktur besteht. TECLU. Auch wenn bei der Darst. die Lsgg. von $SbCl_3$ und $Na_2S_2O_3$ durch eine Membran getrennt werden, ist das gebildete Sb_2S_3 amorph. TECLU. Das Rot ist sehr rein, es zeigt eine Tönung, die weder ins Orange, noch in Rosa, noch in Karmoisinrot zieht. In Mischung mit Oelen zeigt es prächtigen Glanz, weniger in Mischung mit Wasser. KOPP. Der in feuchtem Zustande glänzend rote Nd. verliert beim Trocknen an Glanz, MATHIEU-PLESSY; RIECKHER. Nach PETTENKOFER und nach AKERMANN besitzt er je nach seiner Darst.-Weise einen verschiedenen Farbton. Beim Erhitzen auf 100° wird der Antimonzinnober grau bis braun, nimmt aber beim Erkalten wieder die ursprüngliche Farbe an; diese Erscheinungen werden auch beim Kochen mit W. beobachtet. TECLU. — Unter den S. 709 angeführten Umständen scheidet sich das Sb_2S_3 als

granatroter Nd. aus, der beim Trocknen violettrot wird. U. Mk. stellt es durchsichtige, rote Kugeln dar vom zehn- bis fünfzehnfachen Durchmesser der Körnchen des orangeroten Sulfides. LANG.

Enthält, über H_2SO_4 oder bei 100° getrocknet, noch eine kleine Menge W., (0.2 bis 0.6%), welches erst beim Erhitzen auf 200°, wenn sich das schwarze Sulfid bildet, entweicht. H. ROSE (*Anal. Chem.* 6. Aufl. II, 812), DEXTER (*Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 264). WITTSTEIN (*Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 267) fand im lufttrockenen Sulfid 1.33% H_2O. Nach DITTE (*Compt. rend.* **102**, 214; *J. B.* **1886**, 373) soll das nach 3) bereitete auch bei mehrtägigem Stehen über H_2SO_4 im Vakuum eine der Formel $Sb_2S_3,2H_2O$ entsprechende Menge H_2O zurückhalten. Nach COOKE rührt der beim Erhitzen auf höhere Temp. eintretende Gewichtsverlust von der Verflüchtigung von wenig $SbCl_3$ oder von der Zers. des verunreinigenden Kaliumhydrotartrats her. NILSON (*Z. anal. Chem.* **16**, (1877) 418), sowie COOKE fanden den bei 100° getrockneten Nd. wasserfrei. Auch der Antimonzinnober ist bei 100° getrocknet wasserfrei, MATHIEU-PLESSY, AKERMANN. — D. des nach 1) gewonnenen Sb_2S_3: 4.15, FUCHS; D.[16] desselben 4.28, (mit Berücksichtigung der verunreinigenden Glassplitter); D. eines nach 1) nur teilweise in die amorphe Modifikation übergegangenen Sulfides: 4.467, ROSE; D.° des violetten nach 1): 4.278, GUINCHANT u. CHRÉTIEN; D.° des roten gefällten: 4.120, GUINCHANT u. CHRÉTIEN, D.[23] des bei 180° getrockneten 4.223, COOKE; D.[16] des wasserfreien 4.421, H. ROSE. — Leitet die Elektrizität nicht. ROSE. — Geht beim Erhitzen in die kristallisierte Form über, vgl. S. 699, auch der Antimonzinnober verhält sich hierbei, wie die anderen Arten des amorphen Sb_2S_3. STROHL, KOPP. Diese Umwandlung erfolgt auch mit verd. SS., vgl. S. 700. Diejenige der nach 1) dargestellten violetten Form erfolgt beim Kochen mit HCl, welche 0.1 bis 0.2 Mol. HCl im Liter enthält, schnell. GUINCHAND und CHRÉTIEN. — Ueber Zers. durch Hitze vgl. unten.

c) *Thermochemisches* (auch für die kristallisierte Modifikation). — Lösungswärme von 1 Mol. schwarzem Sb_2S_3 in Na_2S: 20.9 Kal.; desgl. des lila gefärbten: 25.2 Kal. Daher Umwandlungswärme lila in schwarz 4.3 Kal. Umwandlungswärme von gefälltem rotem in schwarzes 5.6 Kal., in gleicher Weise ermittelt. War das rote Sb_2S_3 frisch gefällt und noch nicht getrocknet, so war seine Umwandlungswärme in schwarzes nur 4.2 Kal. d. h. 1.2 Kal. weniger, daher liegt vielleicht in der getrockneten Substanz eine andere Modifikation vor; dieselbe gibt auch beim Waschen mit Wasser niemals kolloidale Lösungen. — Bildungswärmen aus Sb und oktaedr. S für je 1 Mol. Sb_2S_3: schwarzes 38.2, lila 33.9; rotes, gefälltes, feuchtes 34.0; rotes, getrocknetes 32.6. Sämtliche Messungen bei 17° $\pm$ 1°. GUINCHANT u. CHRÉTIEN (*Compt. rend.* **139a**, (1904) 51, 288). — BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **10**, (1887) 136) hatte durch Lösen von schwarzem Sb_2S_3 in Na_2S und sofortiges Ausfällen mit HCl bei der roten Form keine wesentliche Umwandlungswärme der schwarzen in die rote Modifikation (nur 1.2 Kal.) beobachten können. Die abweichenden Resultate von GUINCHANT u. CHRÉTIEN führt er (*Compt. rend.* **139a**, (1904) 97) darauf zurück, daß letztere mit einer erheblich konzentrierteren Na_2S-Lsg. arbeiteten, was große thermische Unterschiede bewirke, sowie darauf, daß sie den roten Nd. vor der Vergleichung mit der schwarzen Form auswuschen, wobei er sich hierbei verändert haben konnte.

	Ber. nach SCHNEIDER.		NILSON. Nach 3a)	COOKE. Nach 3a), bei 180° getrocknet.	GUINCHANT u. CHRÉTIEN. Lilafarben. Nach 1)
2Sb	240.20	71.48	71.67	71.45	71.12
3S	96.00	28.52		28.55	28.79
Sb_2S_3	336.20	100.00		100.00	99.91

Antimonzinnober.

MATHIEU-PLESSY. Nach 4β.*)	AKERMANN. Bei gew. Temp.; in der Wärme dargestellt.		TECLU. Nach 4β)	Nach 4δ)	BAUBIGNY. Nach 4δ)
			70.90	71.6	71.29
26.7	27.37	26.36	27.76	28.05	28.34
			98.66	99.65	99.63

*) Enthielt 1.1 % Wasser. — WAGNER fand in dem nach 4δ) bereiteten Antimonzinnober 75.7 % Sb, 19.8 % S und 1.49 % O.

d) *Chemisches Verhalten.* — Das kristallinische und das amorphe Sulfid zeigen dasselbe Verhalten, nur verlaufen die mit dem letzteren ausgeführten Rkk. rascher. Auch der Antimonzinnober zeigt im wesentlichen keine anderen Eigenschaften, als die anderen amorphen Formen. Dennoch dürfte es zweckmäßig sein, die für dieses Prod. speziell angegebenen Eigenschaften gesondert anzuführen.

α) *Verhalten des Antimonzinnobers.* — Derselbe ist beständig gegen Licht, Luft und Feuchtigkeit, STROHL, KOPP, TECLU; er wird beim Trocknen schwach oxydhaltig, RIECKHER. WAGNER fand einen Antimonzinnober nach einjährigem Aufbewahren in einem verschlossenen Gefäß in ein homogenes, schwarzes Pulver verwandelt. Unl. in W. — Verd. H_2SO_4 (1:8), H_3PO_4, H_3BO_3, HCO_2H, CH_3CO_2H, $H_2C_2O_4$, KHC_2O_4, Weinsäure oder Citronensäure greifen weder bei gewöhnl. Temp. noch beim Erwärmen an. BÖTTGER. Verd. starke SS. greifen den Zinnober weniger stark an, als das orangerote Sulfid. KOPP. Konz. HCl, sowie HNO_3, D. 1.2, zersetzen leicht, erstere ohne Abscheidung von S unter Entw. von H_2S. STROHL, KOPP, BÖTTGER, RIECKHER. — NH_3 und Alkalimetallkarbonate wirken in der Kälte nur wenig ein, KOPP; NH_3 löst unvollständig; beim Kochen mit Na_2CO_3-Lsg. entsteht Kermes. BÖTTGER. Die Hydroxyde der Alkali- und Erdalkalimetalle zersetzen den Körper rasch. KOPP, BÖTTGER. $Na_2S_2O_3$ in wss. Lsg. zersetzt weder bei gewöhnl. Temp., noch beim Kochen. BÖTTGER. Chromsäure wirkt zerstörend. BÖTTGER. $KH_5C_4O_6$ entzieht dem frisch dargestellten Körper kein Antimon. RIECKHER.

β) *Chemisches Verhalten der verschiedenen Modifikationen.* 1. *Beim Erhitzen.* — Im elektrischen Ofen mit 35 Volt und 50 Amp. geschmolzen zersetzt es sich teilweise unter B. von metallischem Sb, während das unveränderte geschmolzene Sb_2S_3 nach dem Erkalten kristallinisch erstarrt. Erhitzt man mit 300 Amp. und 60 Volt, so ist die Zers. in wenigen Minuten vollständig. MOURLOT (*Compt. rend.* **123**, (1896) 55; auch *Ann. Chim. Phys.* [7] **17**, (1899) 510).

2. *Gegen Wasserstoff.* — H reduziert das bis zum beginnenden Schmelzen erhitzte Sb_2S_3 vollständig zu Metall. ROSE (*Pogg.* **3**, (1824) 443); BERTHIER, R. SCHNEIDER (*Pogg.* **98**, (1856) 296). Bei 320° findet noch keine Reduktion statt, SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* [2] **22**, (1880) 137); dieselbe findet statt bei 360°, während andererseits bei dieser Temp. Sb durch H_2S in Sb_2S_3 verwandelt wird. Daher stellt sich in geschlossenen Röhren zwischen Sb_2S_3, Sb, H und H_2S ein Gleichgewicht ein, welches nur von der Temp. abhängig ist; der Wert des Partialdruckes des H_2S zum Gesamtdruck des Gemisches wächst mit der Temp. PÉLABON (*Compt. rend.* **130**, 911; *C.-B.* **1900**, I, 1010).

3. *Gegen O_2 und O_3.* — Beim Erhitzen an der Luft verbrennt das kristallin. Sb_2S_3 noch bevor es schmilzt mit blauer Flamme unter Entw. von SO_2 zu Sb_2O_4; diesem ist anfangs Sb_2O_3 beigemengt, vgl. S. 686. Das amorphe verglimmt bei der Berührung mit einem glühenden Körper. LIEBIG. Antimonit wird durch Erhitzen im O-Strom leicht vollständig zers. JANNASCH (*Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 303). — Fein gepulvertes schwarzes Sb_2S_3 oxydiert sich bei gewöhnl. Temp. langsam an der Luft, so daß $KH_5C_4O_6$ Sb_2O_3 auszieht. BUCHNER (*Repert.* **13**, 202). Der Antimonit geht durch Verwitterung in Valentinit und in Antimonocker über. HAIDINGER (*Pogg.* **11**, (1827) 178). EAKLE (*Z. Kryst.* **24**, 581; *C.-B.* **1895**, II, 975) beobachtete als Zers.-Prodd. des Antimonits besonders Antimonocker, ferner Senarmontit, Schwefel und Gips. Nach LASPEYRES (*Z. Kryst.* **9**, 186; *J. B.* **1884**, 1908) sind die für Antimonocker angegebenen Pseudomorphosen nach Antimonit

zum Teil Wurtzit. — Ozon verwandelt in Antimonsulfat. MAILFERT (*Compt. rend.* **94**, 1186; *J. B.* **1882**, 225).

4. *Gegen Wasser.* — W. zers. das amorphe Sb_2S_3 bei längerem Kochen unter Entw. von H_2S vollständig in Sb_2O_3, von dem sich ein kleiner Teil löst. GEIGER u. HESSE (*Ann.* **7**, (1833) 19); A. VOGEL (*J. Pharm.* **8**, (1822) 148); DE CLERMONT u. FROMMEL (*Ann. Chim. Phys.* [5] **18**, 198; *J. B.* **1879**, 181; *Compt. rend.* **86**, 828; *J. B.* **1878**, 1051); ELBERS (*Chem. Ztg.* **12**, (1888) 355); LESSER (*Inaug-Diss. Berlin* **1886**). Die Zers. dauert so lange, als W. vorhanden ist; sie erreicht ihre Grenze, wenn das W. mit Sb_2O_3 gesättigt ist. J. LANG (*Ber.* **18**, (1885) 2715). Im Vakuum beginnt die Zers. bei 95°, DE CLERMONT u. FROMMEL. Antimonit wird von sd. W. ebenso leicht zersetzt, LANG, im geschlossenen Rohr bereits bei 80°, DÖLTER (*Monatsh.* **11**, (1890) 149). Führt man diese Verss. in Glasgefäßen aus, so geht ein Teil des Sulfides als Sulfosalz in Lsg., weil durch Zers. des Glases freies Alkali gebildet wird. LANG. Nach DÖLTER findet keine Zers. des Sb_2S_3 statt, sondern eine einfache Lsg.; da aber diese Lsg. alkalisch reagierte, so ist wohl anzunehmen, daß die Lsg. eines Sulfosalzes vorlag (vgl. kolloidale Lsg. S. 714). WEINLAND. Auch bei gewöhnl. Temp. geht das amorphe Sulfid an der Luft bei Berührung mit W. allmählich vollständig in Sb_2O_3 über. GEIGER u. HESSE. — Leitet man W.-Dampf über glühendes Sb_2S_3, so erhält man, unter Entweichen von H_2S, ein pomeranzengelbes Sublimat eines Oxysulfides. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [2] **62**, (1836) 383).

5. *Gegen Wasserstoffsuperoxyd.* — H_2O_2 verwandelt in Antimonsulfat, THÉNARD (*Ann. Chim.* **32**, (1800) 257), wenn es im Ueberschuß vorhanden ist bei 40° in Sb_2O_5, ZAMBELLI u. LUZZATTO (*Ann. chim. farm.* [4] **3**, 229; *J. B.* **1886**, 1925). Ammoniakalisches H_2O_2 führt, wenn in hinreichender Menge vorhanden, vollständig in NH_4SbO_3 über (vgl. S. 688), Na_2O_2 in $NaSbO_3$, POLECK; HAMPE (*Chem. Ztg.* **18**, (1895) 1899).

6. *Gegen N-Verbindungen.* — In wss. NH_3 löst sich das krist. Sb_2S_3 nur sehr wenig, 1 T. löst sich in etwa 2000 T. NH_3; die gelbe Lsg. gibt mit HCl einen roten Nd. GAROT (*J. prakt. Chem.* 29, (1843) 83); das amorphe, frisch gefällte Sulfid löst sich wesentlich leichter, nach GAROT in 600 T., GARNIER (*J. Pharm. Chim.* [5] **28**, 97; *C.-B.* **1893**, II, 495). Aus der farblosen Lsg. scheidet sich beim Stehen an der Luft das Sulfid wieder vollständig ab. CAPITAINE (*J. Pharm.* **25**, 516; auch *J. prakt. Chem.* **18**, (1839) 449). — Konz. HNO_3 verwandelt beim Erwärmen unter Abscheidung von S teils in Sulfat, teils in Nitrat; rauchende HNO_3, D. 1.52, führt im Wasserbade in Sb_2O_5 und H_2SO_4 über. BUNSEN (*Ann.* **106**, (1858) 3). KNO_3 und verd. H_2SO_4 liefern beim Erwärmen ein Gemenge von S mit Antimonsulfat. — Eine Mischung von HCl mit wenig HNO_3 erzeugt unter Abscheidung von S eine Lsg. von $SbCl_3$. Königswasser, auch $KClO_3$ und HCl, lösen zu H_3SbO_4. H. ROSE. — Mit KNO_3 verpufft das Sb_2S_3 in der Glühhitze zu $KSbO_3$ und K_2SO_4. Ist die zugesetzte Menge KNO_3 unzureichend, so entstehen neben K_2SO_4 Antimonit und Sulfantimonit. — Wird durch Erhitzen mit einem Gemenge von 3 bis 5 T. NH_4Cl und 1 T. NH_4NO_3 vollständig in Antimonchlorid verwandelt. FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* **25**, (1886) 200). — Beim Kochen von gefälltem Sb_2S_3 mit einer Lsg. von NH_4Cl, bildet sich $SbCl_3$, während sich $(NH_4)_2S$ verflüchtigt. DE CLERMONT (*Compt. rend.* **88**, 972; *J. B.* **1879**, 1052).

7. *Gegen S-Verbindungen.* — Wss. SO_2 ist ohne Einw., BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* [2] **22**, (1823) 239); es löst eine kleine Menge des amorphen Sulfides unter Abscheidung von S und Entw. von H_2S, GOUEROUT (*Compt. rend.* **75**, 1276; *J. B.* **1872**, 176). — Wird von einer sd. Lsg. von $KHSO_3$ und SO_2 nicht angegriffen, BUNSEN (*Ann.* **106**, (1858) 8; **192**, (1878) 305); wird in nicht unbedeutender Menge (zu etwa 20 %) gelöst, NILSON (*Z. anal.*

Chem. **16**, (1877) 419; **18**, (1879) 166). Vgl. As_2S_3, S. 471. Erhitzt man eine Sulfantimonitlsg. mit überschüss. SO_2 bis zu dessen Verflüchtigung, und läßt 24 Stunden stehen, so findet sich sämtliches Sb im Nd. As_2S_3 geht unter diesen Umständen nach Bunsen als Arsenit völlig in Lsg., nach Nilson (*Z. anal. Chem.* **18**, (1879) 171), wird es zu etwa $^2/_3$ als solches gefällt. Bei der Rk. wird das Sb nur dann quantitativ niedergeschlagen, falls das Thiosulfat im Ueberschuß vorhanden ist, während das As nur dann vollständig in Lsg. geht, wenn wenig Thiosulfat anwesend ist. Nilson. — Konz. H_2SO_4 löst beim Erhitzen allmählich unter Einw. von SO_2 und Abscheidung von S zu saurem Antimonsulfat. H. Rose; vgl. bei $Sb_2(SO_4)_3$. Verd. H_2SO_4 verwandelt das amorphe Sb_2S_3 in das kristallinische, vgl. S. 700. — Beim Schmelzen mit $KHSO_4$ entsteht zuerst ein basisches Sb-Sulfat, das als weißer Körper in der Schmelze suspendiert erscheint; es ist so gut wie unl. in W. und frei von einem höheren Oxyde; schmilzt man jedoch so lange, bis die Schmelze klar ist und bis sie bei Rotglut erstarrt, so hat sich sämtliches Sb_2O_3 in wasserlösl. $K_2Sb_2O_5$, (vgl. S. 686), verwandelt; auch eine kleine Menge von Sb_2O_5 scheint sich dabei zu bilden. Websky (*Z. anal. Chem.* **11**, (1872) 124).

8. *Gegen Fluor.* — Fl zers. in der Kälte unter Auftreten blauer Flammenerscheinungen und B. von $SbFl_3$. Moissan (*Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 262).

9. *Gegen Cl und Cl-Verbindungen.* — Cl verwandelt beim Erwärmen in $SbCl_3$ (vgl. dieses) und SCl_2; in der Kälte wirkt Cl auf krist. Sb_2S_3, auch wenn dies gepulvert ist, nicht ein. Rose. — In einem Strome von HCl wird das Sulfid beim Erwärmen unter B. von H_2S in $SbCl_3$ übergeführt. H. Rose; Tookey (*J. Chem. Soc.* **15**, 462; *J. B.* **1862**, 600); de Koninck u. Lecrenier (*Z. anal. Chem.* **27**, (1888) 462). Ebenso wirkt konz. HCl beim Erwärmen. Rose. Sb_2S_3 löst sich in einer Mischung von 50 T. W. und 18 T. HCl, D. 1.16, auch wenn das Gemisch völlig mit H_2S gesättigt ist (vgl. unten). Lang u. Carson (*J. Soc. Chem. Ind.* **21**, 1018; *C.-B.* **1902**, II, 821). Natürliches Sulfid wird etwas leichter angegriffen, als das gefällte. Warren (*Chem. N.* **65**, 232; *C.-B.* **1892**, 137). Aus stark chlorwasserstoffsauren Lsgg. von Sb_2O_3 wird daher durch H_2S kein Sb_2S_3 gefällt.

Gleichgewichtszustände bei der Einw. von HCl auf Sb_2S_3 und bei der von H_2S auf Lsgg. von $SbCl_3$. — Nach viermonatlicher Einw. von HCl verschiedener Konz. auf überschüss. gefälltes Sb_2S_3 bei 15 bis 18° sind die aus der folgenden Tabelle ersichtlichen Gleichgewichte eingetreten. Nach dieser Zeit war eine weitere Zers. nicht mehr wahrzunehmen. (Der Prozentgehalt der HCl bezieht sich auf die Fl. abzügl. des $SbCl_3$ und des H_2S. Die letzte Spalte gibt den H_2S-Gehalt des über der Fl. befindlichen Gasgemenges an.) Lang (*Ber.* **18**, (1885) 2714).

Konz. der unwirksam bleibenden HCl	100 g Lsg. enthalten $SbCl_3$	HCl	H_2S	100 ccm Gas enthalten H_2S
21.44 %	0.308 g	21.372 g	0.023 g	0.014 g
20.5 „	0 250 „	20.460 „	0.014 „	0.009 „
19.5 „	0.183 „	19.420 „	0.009 „	0.005 „
18.4 „	0.122 „	18.36 „	0.005 „	0.002 „
17.4 „	0.074 „	17.41 „	0.002 „	Spur
16.4 „	0.031 „	16.39 „	Spur	„
15.5 „	0.012 „	15.49 „	„	„
14.5 „	0.005 „	14.5 „	„	„
1.0 „	Spur	1.0 „	„	„

Läßt man umgekehrt H_2S auf Lsgg. von $SbCl_3$ in HCl verschiedener Konz. bei wechselnder Temp. einwirken, so entstehen die folgenden Gleichgewichte:

100 T. Flüssigkeit enthalten bei vollständiger Sättigung mit H_2S bei t°:

t°	$SbCl_3$	HCl	H_2S	Konz. der unwirksam bleibenden HCl
20	0.004 g	18.362 g	0.250 g	18.4 %
24	0.047 „	20.458 „	—	20.5 „
20	0.609 „	22.046 „	—	22.2 „
20	1.230 „	22.660 „	—	23.0 „
20	1.940 „	22.905 „	—	23.4 „

t°	$SbCl_3$	HCl	H_2S	Konz. der unwirksam bleibenden HCl
23	3.220 g	23.203 g	— g	24.0 g
16	6.990 „	23.764 „	0.323 „	25.6 „
14	32.956 „	19.876 „	0.243 „	29.7 „
11.5	42.286 „	17.280 „	0.317 „	30.1 „
53	0.006 „	16.870 „	—	16.9 „
53	0.278 „	19.077 „	0.115 „	19.2 „
53	3.350 „	20.480 „	0.120 „	21.2 „
53	11.276 „	20.760 „	—	23.4 „
53	21.550 „	19.088 „	—	24.4 „
68	0.163 „	16.062 „	—	16.1 „
97	Spur	8.850 „	—	8.86 „
97	0.102 „	9.031 „	0.017 g	9.04 „
97	4.602 „	10.890 „	0.019 g	11.42 „
97	8.220 „	11.151 „	—	12.2 „

Der H_2S wurde vor seinem Eintritt in die Fl. auf die in dieser herrschende Temp. gebracht, da kalter H_2S viel mehr Sb_2S_3 fällt; er wurde drei bis vier Stunden durch die Fl. geleitet. Diese stand unter dem herrschenden Luftdruck. Lang.

Aus der ersten Tabelle ist ersichtlich, daß HCl jeder Konz. Sb_2S_3 bis zu einer gewissen Grenze zu zersetzen vermag, welche durch den Gehalt der Fl. an H_2S, bzw. durch den Partialdruck des über der Lsg. befindlichen H_2S bedingt ist. Je größer der Gehalt der Flüssigk. an H_2S, um so größer ist die Menge der unwirksamen HCl. — Wächst infolge von Druckerhöhung der H_2S-Gehalt der Flüssigkeit, so wird so lange Sb_2S_3 zurückgebildet, bis wiederum ein Gleichgewichtszustand eintritt. Wird aber H_2S entfernt, so verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten der $SbCl_3$-Menge und die Gleichung $Sb_2S_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2S$ kann durch Säure jeder Konz., somit auch durch nullprozentige, d. h. durch W., quantitativ verlaufen, wenn für fortwährende Entfernung des H_2S (durch Erwärmen) gesorgt wird. — Mit wachsender Temp. neigt sich bei gleichem Partialdruck des H_2S das Gleichgewicht auf seiten des $SbCl_3$, so daß zur Erzielung des gleichen Effekts die HCl um so verdünnter sein muß, je höher die Temp. ist. So beginnt z. B. bei vollständiger Sättigung der Fl. mit H_2S unter Atmosphärendruck die Zers. des Sulfides bei 17° durch eine HCl von etwa 18.4%, bei 50° bereits durch eine solche von etwa 16.9% und bei 97° durch eine solche von etwa 8.86%. Lang. — Der Grund für die Rückbildung von Sb_2S_3 beim Verdünnen seiner gesättigten Lsg. in mäßig konz. HCl mit W. liegt z. T. in der Zunahme der Dissoziation des H_2S bei der Verd., während die schon in konz. Lsg. stark dissoziierte HCl durch die Verd. nicht in gleichem Maße stärker ionisiert werden kann. Ostwald (*Grundl. anal. Chem.*, 3. Aufl. **1901**, S. 169). — Eine Erklärung dieser Erscheinungen auf Grund des Prinzips der „größten Arbeit" vgl. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [6] **10**, 139; *C.-B.* **1886**, 133), sowie Ditte (*Compt. rend.* **102**, 212; *C.-B.* **1886**, 180). — Findet die Rückbildung von Sb_2S_3 in der Nähe eines eintretenden Gleichgewichtszustandes ab, so scheidet sich dieses *granatrot* gefärbt (vgl. S. 705, oben) aus. Lang. —

Auf die Unl. des As_2S_3 in HCl sind Trennungsmethoden von As und Sb gegründet worden. Es geht aber bei der Behandlung der beiden Sulfide mit HCl stets etwas As_2S_3 in Lsg. Rose-Finkener (*Anal. Chem.*, 6. Aufl. S. 423). Nach Field (*Chem. N.* **3**, 114; *J. B.* **1861**, 264) vermindert die Ggw. von As_2S_3 die Wirkungsfähigkeit der HCl, so daß HCl von derartiger Konz., daß sie Sb_2S_3 allein zersetzen würde, einem Gemenge von Sb_2S_3 und As_2S_3 das erstere nur ganz unvollkommen entzieht. — Auch aus stark chlorwasserstoffsauren Lsgg. von Sb_2O_3 und As_2O_3 wird Sb_2S_3 durch längeres Einleiten von H_2S gefällt. Lesser (*Inaug.-Diss., Berlin* **1886**). Aus einer Lsg. von 2 g Kaliumantimonyltartrat in 115 g HCl, D. 1.124, wird durch H_2S kein Sb_2S_3 gefällt; etwa vorhandenes As wird niedergeschlagen. Stromeyer (*Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 264); vgl. Köhler (*Z. anal. Chem.* **29**, (1890) 192); Neher (*Z. anal. Chem.* **32**, (1893) 50); Rose-Finkener (*Anal. Chem.*, 6. Aufl. **2**, S. 423). — SnS wird noch durch HCl so starker Verd. zers., daß dieselbe Sb_2S_3 nicht mehr angreift. Aus einer Lsg. beider Metalle in HCl, D. 1.088, wird nur das Sb gefällt. Loviton (*J. Pharm. Chim.* [5] **17**, (1888) 361); *Z. anal. Chem.* **29**, (1890) 345); vgl. dagegen Schleier (*Inaug.-Diss., Erlangen* **1892**).

$SOCl_2$ zersetzt beim Erwärmen nach: $6SOCl_2 + 2Sb_2S_3 = 4SbCl_3 + 9S$

$+ 3SO_2$. Prinz (*Ann.* **223**, (1884) 364). — SO_2Cl_2 verwandelt in $SbCl_3$. Ruff (*Ber.* **34**, (1901) 1752).

10. *Gegen Br, HBr und J.* — Br zersetzt vollkommen beim Erwärmen, Jannasch u. Remmler (*Ber.* **26**, (1893) 1422), bei Ggw. von W. zu Antimonsäurehydrat, Bartley (*Am. Chemist.* **5**, 436; *J. B.* **1875**, 940). — HBr verwandelt amorphes Sulfid in die kristallinische Form (vgl. S. 700). — J liefert beim Erhitzen SbJ_3 neben wenig SbSJ. R. Schneider (*Pogg.* **99**, (1856) 470; **109**, (1860) 610; **110**, (1860) 150). Auch bei Ggw. von W. wird der Antimonit durch Jod vollständig zersetzt. C. Bolton (*Chem. N.* **38**, (1878) 168).

11. *Gegen PH_3, C, CO und organische Säuren.* — Erhitzt man Sb_2S_3 in einem Strome von PH_3 zum Glühen, so bildet sich neben H_2S ein Sublimat von P und Sb. Rose (*Pogg.* **20**, (1830) 336). — C liefert bei heftigem Glühen Sb und CS_2. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* **22**, (1823) 239). — CO reduziert glühendes Sb_2S_3 teilweise. Göbel (*J. prakt. Chem.* **6**, (1835) 388). — Oxalsäure zers. das amorphe Sulfid bei langem Kochen teilweise. F. W. Clarke (*Chem. N.* **21**, 124; *Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 488). Aus der Lsg. fällt H_2S wieder sämtliches Sb_2S_3. Auf das entgegengesetzte Verhalten des SnS_2, welches bei Ggw. von viel $H_2C_2O_4$ durch H_2S resp. $Na_2S_2O_3$ nicht gefällt wird, sind Trennungsmethoden von Sb und Sn begründet worden. Clarke, Dewey (*Am. Chem. J.* **1**, (1879) 244; *Z. anal. Chem.* **21**, (1882) 144); Carnot (*Compt. rend.* **103**, (1888) 258); Lesser (*Inaug.-Diss., Berlin* **1886**); J. Clark (*Chem. N.* **65**, 213; *C.-B.* **1892**, I, 965), Fresenius (*Quantit. Anal.*, 6. Aufl. I, 637). — Weinsäure sowie $KH_5C_4O_6$ greifen das amorphe Sulfid auch bei langem Kochen nur sehr wenig an. H. Rose (*Pogg.* **89**, (1853) 140). In Ameisensäure und Essigsäure ist Sb_2S_3 unl.; es löst sich in konz. Oxalsäure-, Weinsäure- und Citronensäurelsg. beim Erhitzen unter Entw. von H_2S. In Lsg. von Aepfelsäure, Benzoësäure, Gallus- und Pikrinsäure löst es sich teilweise, in der letzteren ohne Entw. von H_2S. In Citronen- und Oxalsäure löst es sich besonders leicht bei Zusatz von KNO_3, KNO_2 oder $KClO_3$. H. Bolton (*Chem. N.* **37**, (1878) 86 u. 99; *J. B.* **1878**, 1198).

12. *Gegen Metalle.* — Viele Metalle, wie K, Na, Sn, Fe, Cu usw., entschwefeln das Sb_2S_3 in der Glühhitze; das reduzierte Sb legiert sich mit dem überschüssig zugesetzten Teil des Metalles und das gebildete Metallsulfid vereinigt sich bisweilen mit unzersetztem Sb_2S_3. Vgl. S. 649, „Raffination". Ebenso wirken mit C gemengte Metalloxyde, sofern sie durch Kohle reduzierbar sind. — Ueber Einw. von Sb auf Sb_2S_3 vgl. S. 698. Ueber die Vorgänge beim Erhitzen von Sb_2S_3 mit Sb und As im H-Strom vgl. As_2S_3, S. 470.

13. *Gegen Alkali (und Erdalkali-)hydroxyde bzw. -karbonate.* — Glüht man Sb_2S_3 mit einem Ueberschuß von Alkalihydroxyd oder -karbonat, so bilden sich Sulfantimonite und Antimonite des betreffenden Metalles; ist das Sb_2S_3 im Ueberschuß, so entstehen Sulfantimonite und Oxysulfide. Berzelius (*Schw.* **34**, (1822) 58; *Pogg.* **20**, (1830) 365; **37**, (1836) 163). Beim Schmelzen mit überschüssigem K_2CO_3 z. B. werden durch fünf Mol. Sb_2S_3 sieben Mol. CO_2 ausgetrieben nach: $5Sb_2S_3 + 7K_2CO_3 = 3K_4Sb_2S_5 + K_2Sb_4O_7 + 7CO_2$. Bei Ueberschuß von Sb_2S_3 zeigt die erstarrte Schmelze zwei Schichten, von denen die obere aus einem Sulfantimonit, die untere aus einem Oxysulfid besteht: $4Sb_2S_3 + xSb_2S_3 + 3K_2CO_3 = 6KSbS_2 + Sb_2O_3 + xSb_2S_3 + 3CO_2$. Wird bei Ggw. von überschüssigem Alkali bei Luftabschluß heftig geglüht, so scheidet sich etwas metallisches Sb aus, indem sich $K_2Sb_4O_7$ nach: $2K_2Sb_4O_7 = 2Sb + 3Sb_2O_4 + 2K_2O$, Berzelius, oder infolge von Oxydation des $K_4Sb_2S_5$ nach: $5K_4Sb_2S_5 = 4Sb + 6K_3SbS_4 + K_2S$, H. Rose, zersetzt. — Frischgefälltes, noch feuchtes Sulfid, bildet mit KOH unter Wärmeentw. eine citronengelbe M., der W. Kaliumsulfantimonit und wenig Kaliumantimonit entzieht, während ein gelbes Gemenge von $KSbO_2$ und Antimonoxysulfid zurückbleibt. Berzelius. Ueberschüssiges wss. KOH löst auch in der Kälte das amorphe Sulfid vollständig zu Kaliumsulfantimonit

und $KSbO_2$. Aus dieser Lsg. fällt HCl sämtliches Sb als Sb_2S_3 wieder aus, ohne daß sich H_2S entwickelt; $KHCO_3$ und $NaHCO_3$ fällen ein Sb_2O_3-haltiges Sulfantimonit; Zusatz von Na_2CO_3 oder K_2CO_3 bewirkt nach längerer Zeit gallertartiges Gestehen der Flüssigkeit. Aus der Luft zieht die Lsg. begierig O an, es scheiden sich glänzende Kristalle von $K_2Sb_2O_5$ aus und die Lsg. enthält Sulfantimonat. LIEBIG. Nach Unger bildet sich bei der Einw. von NaOH auf Sb_2S_3 neben Sulfantimonit auch $NaSbO_3$, infolge einer teilweisen Reduktion des Sb_2S_3 zu Sb_2S_2, vgl. S. 699. — Durch Kochen des krist. Sb_2S_3 mit wss. KOH oder NaOH erhält man die gleiche Lsg. und ebenso wirken die Karbonate, nur viel schwächer. — Diese Lsgg. können in der Siedehitze weitere Mengen von Sb_2S_3 auflösen, nach: $K_4Sb_2S_5 + Sb_2S_3 = 4KSbS_2$; beim Erkalten scheidet sich wieder Sb_2S_3 ab und bildet sich $K_4Sb_2S_5$ zurück. Auf dieser Rk. beruht die Darst. des sog. „*Kermes*" (welcher der Uebersichtlichkeit halber erst unten besprochen wird). Auch aus der Lsg., welche beim Erhitzen von Sb_2S_3 mit 5 %igem Na_2CO_3 bis zum beginnenden Kochen entsteht, fällt beim Abkühlen wieder orangebraunes Sb_2S_3 aus. Versetzt man die wss. Lsg. mit NH_4Cl oder mit einer Säure, so fällt das Sulfid intensiver rot gefärbt aus. Vollständig fällt es erst mit H_2S. MATERNE (*Bull. soc. chim. de Belgique* **20**, 46; *C.-B.* **1906**, II, 557). — Auch die Hydroxyde der Erdalkalimetalle bilden beim Kochen Sulfantimonit, WEPPEN (*Ber.* **8**, (1875) 525), jedoch sind nach TERREIL (*Bull. soc. chim.* [2] **25**, 1876) $Ba(OH)_2$ und $Sr(OH)_2$ ohne Einw. auf Sb_2S_3.

14. *Gegen andere Metallverbindungen.* — $NaNH_2$ reagiert beim Erwärmen mit Sb_2S_3 ziemlich lebhaft, indem sich teils metallisches Sb, teils Sulfantimonit bildet. EPHRAIM (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 195). — Ein Gemenge von Sb_2S_3 und $KClO_3$ ist explosiv; es wird durch den Induktionsfunken zur Entzündung gebracht. R. BÖTTGER (*J. B. Physik. Ver. Frankfurt* **1868—69**, 26; *J. B.* **1869**, 1065). — KCN reduziert Sb_2S_3 beim Schmelzen, LIEBIG, zum größten Teil, während ein kleiner Teil in Sulfantimonit übergeht, das durch KCN nicht reduziert wird; auch ein Gemenge von Sb_2S_3 mit S wird nicht reduziert. Die Schmelze von Sb_2S_3 mit KCN ist, während sie flüssig ist, dunkler; nach dem Erkalten ist sie fast weiß, wird aber an der Luft rasch rot. H. ROSE (*Pogg.* **90**, (1853) 204). — Leitet man H über ein glühendes Gemenge von Sb_2S_3 mit KCN und Na_2CO_3, so entsteht hinter der erhitzten Stelle ein Sb-Spiegel; in einem Strome von CO_2 entsteht der Spiegel nicht. FRESENIUS (*Qualitat. Anal.* 16. Aufl., S. 288). — Die Phosphoreszenz von CaS wird durch Sb_2S_3 nur wenig modifiziert. VERNEUIL (*Compt. rend.* **103**, 600; *J. B.* **1886**, 395); diejenige von SrS wird beeinflußt. BECQUEREL (*Compt. rend.* **107**, 895; *J. B.* **1888**, 554). — Löst sich farblos oder mit schwach gelber Farbe in schmelzendem Glase. ZSIGMONDY (*Dingl.* **273**, 29; *J. B.* **1889**, 2689). — Ueber Reduktion durch $K_4Fe(CN)_6$ vgl. S. 646. — Lsgg. von $HgCl_2$ oder $CuSO_4$ zersetzen vollständig; solche von $ZnSO_4$, $CdSO_4$ oder $SnCl_2$ wirken nicht ein. SCHÜRMANN (*Ann.* **249**, (1889) 341). Eine ziemlich konz., schwach chlorwasserstoffsaure Lsg. von $FeCl_3$ zers. vollkommen unter Abscheidung von Schwefel. LINDNER (*Z. Chem.* **1869**, 442; *J. B.* **1869**, 285); vgl. auch S. 649. — Wird durch Erhitzen mit HgO in Sb_2O_5 verwandelt. BUNSEN (*Ann.* **106**, (1858) 4). Mit HgCl bildet sich allmählich HgS und $SbCl_3$. Die Zers. des trockenen Gemenges und diejenige unter k. W. erfolgt in einigen Wochen, unter sd. W. erfolgt sie rasch; auch unter Ae. oder erhitztem Terpentinöl, nicht unter A. findet die Zers. statt. A. VOGEL (*Schw.* **33**, (1822) 291). Ist einer der beiden Bestandteile frisch gefällt, noch feucht oder lufttrocken, so erfolgt die Zers. rasch; bei 100° getr. Sb_2S_3 schwärzt HgCl erst nach wiederholtem Befeuchten und Erwärmen. GEIGERR (*Mag. Pharm.* **29**, 240). — $SbCl_3$ und SbJ_3 geben beim Erhitzen Sulfochloride bzw. -jodide, vgl. diese. R. SCHNEIDER.

γ) *Kermes, Mineralkermes, Kartheuserpulver.* — Wurde früher als Arzneimittel benutzt und vielfach Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen. — Theorie der Bildung vgl. oben. — Aeltere Angaben über denselben siehe d. Handb., 5. Aufl. **1853**, Bd. II, S. 752 ff. — Literatur (alphabetisch): BRANDES (*Br. Arch.* **37**, 257 und *Schw.* **62**,

(1831) 209); Bougault (*J. Pharm. Chim.* [6] **18**, 509, 547; *Compt. rend.* **137**, 497; *J. B.* **1903**, 424, 425); Buchner (*Repert.* **13**, 169, 203); Buchholz (Sohn) (*Berl. Jahrb.* **29**, 1, 26); Cluzel (*Ann. Chim.* **63**, (1807) 155); Duflos (*Br. Arch.* **31**, 94; **36**, 278; sowie *Schw.* **62**, (1831) 210; **67**, (1833) 269 und *Kastn. Arch.* **19**, (1830) 61 u. 289); Fourcroy (*Crell. Ann.* **1**, (1788) 423); Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* **42**, (1829) 87, auch *Schw.* **57**, (1829) 252 u. *Pogg.* **17**, (1829) 320); Geiger (*Repert.* **9**, 274; *Mag. Pharm.* **29**, 229); Geoffroy (*Mém. de l'acad. des scienc.* **1734**, 593; **1735**, 94); Hennsmann (*Taschenb.* **1822**, 184); O. Henry (*J. Pharm.* **14**, (1828) 545; auch *N. Tr.* **18**, 2, 194); Jahn (*N. Br. Arch.* **22**, 43); Kosmann (*J. Pharm. Chim.* [3] **18**, (1850) 321); Liebig (*Mag. Pharm.* **35**, 120; auch *Ann.* **7**, (1833) 1 u. **31**, (1839) 57); Méhu (*J. Pharm. Chim.* [4] **8**, (1868) 99); Pagenstecher (*Repert.* **14**, 194 u. 545); Phillips (*Ann. Phil.* **25**, (1825) 378); Robiquet (*Ann. Chim.* **81**, (1812) 317); Pollacci (*Boll. Chim. Farm.* **45**, 401; *C.-B.* **1906**, II, 812); H. Rose (*Pogg.* **17**, (1829) 324; **28**, (1833) 481; **47**, (1839) 323); Schrader (*N. Gehl.* **3**, (1807) 159); Soubeiran (*J. Pharm.* **27**, (1841) 294); Terreil (*Compt. rend.* **77**, (1873) 1500 u. *Bull. soc. chim.* [2] **25**, (1876) 98); Thénard (*Ann. Chim.* **32**, (1800) 257, auch *A. Tr.* 9, 1, 174); Thomson (*Schw.* **17**, (1815) 396, auch *Ann. Chim.* **93**, (1815) 138); Trommsdorf (*A. Tr.* 8, 1, 128); B. Unger (*Arch. Pharm.* [2] **145**, (1871) 15); A. Vogel (*Schw.* **33**, (1822) 291); Weppen (*Ber.* 8, (1875) 523). — *Darstellung.* — a) Man kocht feingepulvertes krist. Sb_2S_3 längere Zeit mit einer Lsg. von K_2CO_3 oder Na_2CO_3, filtriert heiß und läßt erkalten; die vom ausgeschiedenen Kermes abfiltrierte Fl. liefert, wieder mit Sb_2S_3 gekocht, eine neue Menge desselben und so einige Male: älteste Methode der Kermesbereitung nach Glauber (17. Jahrhundert), Simon u. de la Ligerie (1714). — Rotbraunes, lose zusammenhängendes Pulver, im wesentlichen aus amorphem Sb_2S_3 bestehend, mit veränderlichen, oft großen Mengen von Sb_2O_3 (30 %), zum Teil in Form von $KSbO_2$ oder $NaSbO_2$, welche u. Mk. als zugespitzte, sechsseitige Kriställchen erkennbar sind. Rose. Beim Aufbewahren verwandelt sich der Kermes bei Ggw. von Feuchtigkeit allmählich in ein Gemisch von Sb_2O_3 und S, indem er mehr und mehr gelblich wird; daher entwickeln alte Kermesproben mit SS. auch nicht einmal Spuren von H_2S. Pollacci. Da sich bei der Darst. das Sb_2S_3 schneller abscheidet, als das Sb_2O_3, so enthalten die ersten Ausscheidungen weniger Sb_2O_3 als die letzten; bei Anwendung von K_2CO_3 fällt weniger Sb_2O_3 nieder als bei Anw. von Na_2CO_3; außerdem enthält der Kermes desto weniger Oxyd, je größer der angewandte Ueberschuß von Karbonat ist. H. Rose. Dem noch feuchten Kermes läßt sich durch $KH_5C_4O_6$ eine große Menge Sb_2O_3 entziehen, dem getrockneten nicht mehr. Rose. Weinsäure entzieht sämtliches Sb_2O_3. Liebig. — Ueber Einzelheiten der vielfach untersuchten Rk. vgl. 5. Aufl. d. Handbuches II, 749, auch Graham-Otto (5. Aufl. II, 584). — b) Man kocht Sb_2S_3 mit wss. KOH und verfährt weiter wie bei a). — Dunkelbraune, amorphe, harte M. von muscheligem Bruch. Enthält kein Sb_2O_3, dagegen etwas K-Sulfantimonat (entstanden durch Einw. des O der Luft). Siedende Lsgg. von $KH_5C_4O_6$ entziehen kein Sb_2O_3, HCl macht H_2S frei. Rose. — c) Man schmilzt Sb_2S_3 mit K_2CO_3 oder Na_2CO_3, behandelt die Schmelze mit sd. W., filtriert heiß und läßt erkalten. So dargestellt ist der Kermes gelbbraun und enthält außer wechselnden Mengen von Sb_2O_3 noch K- (oder Na-)sulfantimonat. — d) Durch Schmelzen von Sb_2S_3 mit Na_2CO_3 oder K_2CO_3, Na_2SO_4, K_2SO_4 und mit Kohle, Auskochen der Schmelze mit W. etc. erhält man einen braunen, gallertartigen Kermes, der aus einem sauren Sulfantimonit besteht.

III. Kolloidale Lösung. — Vgl. die kolloidale Lsg. von As_2S_3, S. 473. — a) *Darstellung.* — 1. Man behandelt W., welches mit Sb_2O_3 gesättigt ist, mit H_2S. Capitaine (*J. Pharm.* **25**, (1839), 516; *J. prakt. Chem.* **18**, (1839) 49). Infolge der geringen Löslichkeit des Sb_2O_3 in W. ist die so erhaltene, gelbliche Lsg. nur sehr verd., doch kann man sie durch wiederholtes Lösen von Sb_2O_3 und Einleiten von H_2S konzentrierter erhalten. H. Schulze (*J. prakt. Chem.* [2] 27, (1880) 320). — 2. Man leitet H_2S in höchstens 0.5 %ige Lsgg. von Kaliumantimonyltartrat bis zur Sättigung. Lsgg. von 1.6 bis 1.7 % werden durch H_2S vollständig gefällt, schwächere Lsgg. werden von den ersten Gasblasen gelb und rasch rot gefärbt, dann tritt allmählich teilweise Fällung ein; Lsgg. von 0.5 % und weniger werden nicht mehr gefällt. Schulze. Auch durch Eingießen einer Lsg. von Kaliumantimonyltartrat in H_2S-Wasser, Picton (*J. Chem. Soc.* **61**, (1892) 137), sowie durch Einleiten von H_2S in eine Lsg. von Sb_2O_3 in Weinsäure (im Liter 4.4 g Sb_2O_3 und 12.9 g Weinsäure) läßt sich eine kolloidale Lsg. von Sb_2S_3 bereiten. Schulze. — Ueberschüssiger H_2S wird aus der Lsg. durch Durchleiten von H vertrieben. — 3. Fügt man einige Tropfen K_2S-Lsg. zu in W. verteiltem, amorphem Sb_2S_3, so entsteht in kurzer Zeit eine braunrote Gallerte, die in wss. KOH mit gelber Farbe lösl. ist; diese Lsg. wird durch W. dunkelrot gefärbt und

erstarrt nach einiger Zeit zu einer orange bis braunrot gefärbten Gallerte. Setzt man zu dem in W. verteilten Sulfid so viel K_2S, daß sich der größte Teil löst, so wird das gelbe Filtrat durch Zusatz der acht- bis zehnfachen Menge W. himbeerrot gefärbt, worauf die Flüssigk. nach einigen Sekunden erstarrt. Fügt man zu der gelben Lsg. wenig K_2S, so tritt die Färbung nach dem Verd. mit W. bei Luftabschluß nicht ein; an der Luft färbt sich die Fl. infolge der Zers. des K_2S durch den O der Luft allmählich rot und gelatiniert schließlich. DITTE (*Compt. rend.* **102**, 169; *J. B.* **1886**, 370).

b) *Eigenschaften.* — Aus der nach 1) erhaltenen, gelblichen Lsg. scheidet sich bei längerem Stehen, oder beim Kochen bzw. beim Zusatz von HCl das Sb_2S_3 ab; NH_3 entfärbt die Lsg. CAPITAINE. Diese Lsgg. sind sehr verd.; auf Grund kolorimetrischer Best. enthält eine bei 15° mit Sb_2O_3 gesättigte Lsg. (vgl. S. 682) nach der Sulfurierung 1 T. Sb_2S_3 in 8900 T. W., eine bei 100° gesättigte Lsg. 1 T. in 55000 Teilen. SCHULZE. — Die nach 2) aus Kaliumantimonyltartrat dargestellte Lsg. ist bei einem Gehalte von 5 g Sb_2S_3 im Lit. blutrot, im durchfallenden Lichte klar, im auffallenden undurchsichtig rotbraun; dünne Schichten lassen erkennen, daß das Rot mit Gelb vermischt ist. Verdünnt man, so tritt die gelbe Farbe mehr und mehr hervor und die rote verschwindet, auch die Fluorescenz nimmt ab. Im Literkolben ist die Farbe einer Lsg. von 0.0025% Sb_2S_3 himbeerrot — einer Lsg. von 0.00166 satt gelbrot — von 0.0010% gelbrot — von 0.0001% gelb, wie verd. $FeCl_3$, im Reagensglas ist diese Lsg. licht weingelb; von 0.00001% sehr licht weingelb, im Reagensglas noch erkennbar; von 0.00001% nur noch in dicker Schicht erkennbar. — Die Farbe der direkt aus Antimonyltartrat dargestellten Lsgg. ist weniger tief, als die von Lsgg. gleicher Konz., welche durch Verd. von stärkeren bereitet sind (vgl. unten, BILTZ und GEIBEL); dies gilt jedoch nur bei größerer Konz., bei geringerer Konz. ist ein Unterschied nicht zu beobachten. SCHULZE.

Die Lsgg. enthalten das gesamte Sb als Sb_2S_3. Bestimmt man in der von überschüssigem H_2S befreiten Lsg. die Menge des vorhandenen S, so entspricht diese dem gelösten, in Sb_2S_3 verwandelten Sb_2O_3; gef. in 100 ccm einer 0,2 g Sb_2O_3 enthaltenden Lsg. 0.067 g S; ber. 0.067 g. Außerdem fällen SS. und Neutralsalze sämtliches Sb als Sb_2S_3. SCHULZE. — Durch Dialyse lassen sich die in den Lsgg. vorhandenen Kristalloidstoffe entfernen, doch gelingt es nicht, sämtliche Weinsäure auf diese Weise fortzuschaffen. SCHULZE. — Mit der Entfernung des Tartrats aus der Lsg. durch Dialyse nimmt die Größe der Teilchen zu, so daß sie u. Mk. sichtbar werden; Sb_2S_3 diffundiert nicht aus der Lsg. PICTON. — Mittels des TYNDALL'schen Experiments (vgl. S. 474) läßt sich nachweisen, daß die durch Eingießen von Kaliumantimonyltartrat in H_2S-Wasser bereitete Lsg. das Sulfid in äußerst feiner Verteilung enthält. PICTON. Die so bereitete Lsg. ist bis zu einem Gehalt von 0.25% klar, zeigt aber im Ultramikroskop einen intensiv gefärbten Lichtkegel sowie eine sehr große Zahl von Submikronen; die Anzahl derselben ist jedoch bei gleicher Konz. um so geringer, je verd. die angewandte Lsg. des Brechweinsteins war. Bei Lsgg. von 0.0002%, die aus konzentrierteren durch Verdünnung bereitet sind, ist das „Altern" besonders deutlich wahrzunehmen (vgl. oben den Einfluß der Verd. auf die Farbe). BILTZ u. GEIBEL (*Ges. Wiss. Göttingen* **1906**, 141; *C.-B.* **1906**, II, 851). — Die dialysierten Lsgg. sind völlig geschmacklos und trocknen beim Verdunsten zu einem braunen Firniß von wasserhaltigem Sulfid ein. Wegen des durch die Dialyse nicht zu beseitigenden Gehaltes an Weinsäure konnten sichere W.-Best. nicht ausgeführt werden. SCHULZE. — Die von den Fremdkörpern möglichst befreiten Lsgg. lassen sich ohne Zersetzung kochen; die Ggw. von Weinsäure beeinträchtigt ihre Beständigkeit beim Kochen nicht. — In engen, vertikalen Röhren findet, im Gegensatz zum As_2S_3, ein Uebergang des gelösten Sulfides in die unl. Form nicht statt. — Die Lsgg. lassen sich durch sorgfältig ausgewaschenes Filtrierpapier

filtrieren. Ueberhaupt ist die Neigung des kolloidalen Sb_2S_3, in den unl. Zustand überzugehen, geringer als diejenige des As_2S_3. — Viele SS. und deren Salze, sowie andere Körper, fällen das Sb_2S_3 aus der kolloidalen Lösung. Die äußersten Grade der Verd., bei denen die folgenden SS. und Salze unter den beim As_2S_3 (S. 475) angegebenen Umständen Sb_2S_3 gerade noch fällen, sind:

HCl	1:270	$MgSO_4$	1:1720	$K(SbO)H_4C_4O_5$	1:18
H_2SO_4	1:140	$BaCl_2$	1:2050	$K_2SO_4,Al_2(SO_4)_3$	1:35000
K_2SO_4	1:65	$FeCl_3$	1:2500	$K_2SO_4,Fe_2(SO_4)_3$	1:800
NaCl	1:135	$H_2C_2O_4$	1:45	$K_2SO_4,Cr_2(SO_4)_3$	1:40000

Die Fällungsenergie der Salze wächst mit zunehmender Wertigkeit der Metalle (vgl. bei As_2S_3, S. 475) (Ausnahme nur beim Fe), jedoch sind zur Fällung des Sb_2S_3 stets größere Konzentrationen notwendig, als zu der des As_2S_3. — Eine konz. Lsg. von Weinsäure gibt mit einigen Tropfen einer starken Lsg. von Sb_2S_3 zunächst eine klare Mischung, dann tritt rasch Trübung, namentlich beim Erwärmen, ein; die Fällung konz. Lsgg. von Kaliumantimonyltartrat durch H_2S ist dem gleichzeitig entstehenden $KH_5C_4O_6$ zuzuschreiben. Wie Weinsäure verhalten sich Rohrzucker und H_3BO_3 in konz. Lsg., sowie Eisessig. CO_2, As_2O_3, A., Chloralhydrat, Salicylsäure wirken weder bei gewöhnl. noch bei höherer Temp. fällend. Schulze. — Seide nimmt das gelöste Sb_2S_3 mit schwach rötlichgelber Farbe auf, jedoch wird in der Hitze ein erheblicher Teil unverwertet als Gel gefällt. Biltz (*Ges. Wiss. Göttingen* **1904**, 1; *C.-B.* **1904**, I, 1040). — Ausführliche Notizen über die Ausfällung durch Lsgg. von kolloidalen Metallhydroxyden und andere Mitteilungen über kolloidales Sb_2S_3 von Biltz (*Ber.* **37**, (1904) 1095), betreffen weniger die spezielle Chemie des Sb_2S_3 als die Natur kolloidaler Lsgg. im allgemeinen. — Läßt man eine bei —7 bis —10° gefrorene Lsg. auftauen, so bleibt sämtliches Sb_2S_3 ungelöst zurück. Ljubavin (*J. Chem. Soc.* **58**, (1890) 685; *C.-B.* **1890**, I, 515); Sabanejew (*Wied. Ann. Beibl.* **15**, (1891) 755). — Bei der Koagulation läßt sich keine Temp.-Veränderung beobachten. Picton. — Die Lsg. zeigt keine merkliche Gefrierpunktserniedrigung. Sabanejew.

Bei der Einw. von H_2S auf Lsgg. von Sb^{III} (und As^{III})-Salzen ist das kolloidale Sulfid das primäre Prod.; die B. der unl. Modifikation wird erst sekundär durch Ggw. von SS. und Salzen bewirkt. Schulze.

IV. Verbindungen des Antimontrisulfids. a) *Mit Wasser.* — Das durch H_2S aus Sb^{III}-Salzlsgg. gefällte Sulfid soll angeblich im Vakuum über H_2SO_4 Wasser zurückhalten und annähernd der Formel $Sb_2S_3,2H_2O$ entsprechen. Vgl. dagegen S. 705. Ditte. — Nach Mathieu-Plessy (*C.-B.* **1855**, 907) hält es eine der Formel Sb_2S_3,H_2O entsprechende Menge W. zurück.

b) *Mit H_2S.* — 1. Das Sulfid, welches durch Eingießen einer neutralen oder sauren Lsg. von Kaliumantimonyltartrat in einen großen Ueberschuß von H_2S-Wasser gewonnen wird, enthält mehr S, als der Formel Sb_2S_3 entspricht; aus den beim As_2S_3 (S. 475) angeführten Gründen kann man annehmen, daß dieser S als H_2S an das Sulfid gebunden ist; die beobachteten Mengen S sind sehr schwankend. Linder u. Picton (*J. Chem. Soc.* **61**, (1892) 133). — 2. Fügt man zu gesättigtem H_2S-Wasser tropfenweise und unter fortwährendem Schütteln eine Lsg. eines Sb^{III}-Salzes, so geht das bei jedesmaligem Einfallen des Tropfens sich ausscheidende Sulfid bis zu einer gewissen Grenze wieder in Lsg. und es entsteht eine farblose Flüssigkeit. Die leicht dissoziierbare „sulfantimonige Säure" kann nur bei Ggw. eines großen Ueberschusses an H_2S in wss. Lsg. bestehen. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [6] **10**, 132; *J. B.* **1886**, 210).

c) *Mit Metallsulfiden: Sulfantimonite.* α) *Allgemeines.* — Diese vielfach in der Natur vorkommenden Verbb. kann man als Salze folgender hypothetischer SS. betrachten:

1) H_3SbS_3, *Orthosulfantimonige Säure.*
2) $H_4Sb_2S_5$, *Pyrosulfantimonige Säure.*
3) $HSbS_2$, *Metasulfantimonige Säure.*
4) $H_6Sb_4S_9 = 4H_3SbS_3 - 3H_2S$.
5) $H_2Sb_4S_7 = 4H_3SbS_3 - 5H_2S$.
6) $H_{10}Sb_8S_{17} = 8H_3SbS_3 - 7H_2S$.
7) $H_2Sb_8S_{13} = 8H_3SbS_3 - 11H_2S$.

Salze dieser SS. vom Ag, Cu^I, Hg^I, Pb, und Fe^{II} kommen in der Natur vor (vgl. S. 644). Außer diesen aber kennt man auch basische Sulfosalze, welche auf 1 Mol. R_3SbS_3 noch $^1/_2$, 1, $1^1/_2$, 3 oder $4^1/_2$ Mol. R_2S enthalten. Diese Salze enthalten dieselben Metallsulfide, wie die oben erwähnten. Die Fahlerze leiten sich von der hypothetischen Säure $H_3SbS_3,0{,}5H_2S$ ab, Groth (*Tabellar. Uebers.* S. 32), und sind entweder $Cu_4(Fe,Zn)_2Sb_2S_7$, oder eine isomorphe Mischung dieser Verb. mit $Cu_8Sb_2S_7$. Ein Teil des Cu ist häufig durch Ag, ein Teil des Fe und Zn zuweilen durch Co, sehr selten durch Ni vertreten. In den Sb-As-Fahlerzen ist zuweilen ein Teil des Cu_2S durch Hg_2S ersetzt. — In den natürlichen Sulfantimoniten ist häufig ein Teil des Sb durch As, selten durch Bi isomorph vertreten.

β) *Darstellung.* — Aus Sb_2S_3 und dem betr. Metallsulfid entweder durch Zusammenschmelzen (vgl. beim Fe), oder, falls das Metallsulfid lösl. ist, durch Behandeln von Sb_2S_3 mit der wss. Lsg. desselben. — Die Alkalimonosulfide lassen sich mit Sb_2S_3 in jedem Verhältnis zusammenschmelzen; auch kann man statt des Alkalisulfides ein Gemenge von Sulfat und Kohle verwenden. Berzelius (*Schw.* **34**, (1822) 58; *Pogg.* **20**, (1830) 365; **37**, (1836) 163). — Auf nassem Wege erhält man Verbb., die um so mehr Alkalisulfid enthalten, je niedriger die Temp. ist. Ditte (*Compt. rend.* **102**, 168 u. 212; *J. B.* **1886**, 370); Pouget (*Compt. rend.* **126**, (1896) 1145; *Ann. Chim. Phys.* [7] **18**, (1899) 532); Stanek (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 118). Bei Anwendung von Na_2S-Lsg. bildet sich gleichzeitig Sulfantimonat, angeblich wegen teilweiser Reduktion von Sb_2S_3 zu Sb_2S_2, vgl. S. 699, Unger (*Arch. Pharm.* [2] **148**, (1871) 8). Bei der Digestion von Alkalimetallmonosulfidlsgg. mit Sb_2S_3 wird auf zwei Mol. R_2S nicht ganz ein Mol. Sb_2S_3 gelöst. Berzelius, Unger. — 2. Durch Einw. der Hydroxyde der Alkali- oder Erdalkalimetalle sowie der Alkalimetallkarbonate auf Sb_2S_3; hierbei bildet sich gleichzeitig Antimonit, beim K und Na auch Antimonat. Unger, vgl. S. 699. — 3. Durch Einw. von Alkalimetallmonosulfiden auf $SbCl_3$, Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [6] **10**, (1887) 133). Vgl. bei „Antimon und Natrium". — 4. Aus Alkalisulfantimonaten durch Erhitzen ihrer Lsgg. mit Sb, Duflos (*Schw.* **62**, (1831) 210; **67**, (1833) 269); aus denjenigen einiger Schwermetalle wie Pb, Cu, Ag (vgl. diese) durch trockenes Erhitzen bei Luftabschluß. Rammelsberg (*Pogg.* **52**, (1841) 204). — 5. Durch Zusammenschmelzen von Sb_2S_3 mit den Chloriden von Pb, Cu, Ag lassen sich mehrere, auch in der Natur vorkommende Sulfantimonite dieser Schwermetalle darstellen. Sommerlad (*Z. anorg. Chem.* **18**, (1898) 420). — 6. Die Sulfantimonite der Schwermetalle erhält man auch durch Fällung eines Alkalisulfantimonits mit dem Salz des betr. Metalles (vgl. auch unten).

γ) *Eigenschaften.* — Die Sulfantimonite der Alkali- und Erdalkalimetalle bilden, falls durch Schmelzen dargestellt, gelbe, braune oder rote Massen; diese wurden früher „Antimonlebern" genannt. Auf nassem Wege können sie wohlkristallisiert erhalten werden. Diejenigen der Formel R_3SbS_3 sind gelb und die mit größerem Gehalt an Sb_2S_3 rot bis dunkelrot. Die Sulfantimonite der Schwermetalle sind grau bis schwarz, selten rot, die künstlichen häufig amorph, die natürlichen kristallinisch, z. T. von starkem Glanz. — Die Alkalisulfantimonite sind leicht schmelzbar, manche färben sich beim Erhitzen dunkler; bei Luftabschluß schmelzen sie ohne Zers.; glüht man sie heftig, so gehen sie unter Abscheidung von Sb teilweise in Sulfantimonate über; beim Glühen an der Luft verbren[illegible] Ausstoßung eines weißen Rauches. Von den Schw[illegible] einige bei Luftabschluß unzersetzt schme[illegible]

von Sb_2S_3; beim Erhitzen an der Luft gehen sie unter Entw. von SO_2 in Oxyde über. — Die Alkalisulfantimonite sind häufig hygroskopisch, manche zersetzen sich durch Luftfeuchtigkeit in ein wasserlösliches Sulfantimonit und Sb_2S_3; die der Schwermetalle sind luftbeständig. — Wasserlöslich sind nur die Sulfantimonite der Alkali- und Erdalkalimetalle; auch diese lösen sich großenteils nur dann unzersetzt, falls überschüssiges Alkalisulfid oder -hydroxyd zugegen ist; anderenfalls entstehen saurere Sulfantimonite oder Sb_2S_3. — Die Lsgg. färben die Haut braun. Ueber ihre Eigenschaft, Sb_2S_3 zu lösen, vgl. S. 711. — Die Lsgg., ebenso die festen Salze, zersetzen sich an der Luft, um so leichter, je mehr Alkalisulfid sie enthalten; einerseits scheidet das CO_2 der Luft Sb_2S_3 aus, andererseits bewirkt der Sauerstoff B. von Sulfantimonat. Die farblosen Salze R_3SbS_3 färben sich an der Luft rasch braun. — SS. auch schwächere, wie CO_2, sowie Bikarbonate, ferner die stärkeren organischen SS., wie $H_2C_2O_4$ oder CH_3CO_2H zers. die Alkalisulfantimonite vollständig unter Abscheidung von Sb_2S_3. Vgl. S. 477. — Bei der Zers. von 1 Mol. Na_3SbS_3 durch 3 Mol. HCl (in wss. Lsg.) werden 18.12 bis 18.59 Kal. entwickelt. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [6] **10**, 134; *J. B.* **1886**, 210). — Die natürlichen Schwermetallsulfantimonite werden von konz. HNO_3 unter Abscheidung von S, Sb_2O_3 bzw. Sb_2O_5 zersetzt; einige auch durch HCl unter Entw. von H_2S. Sie lassen sich auch leicht durch Behandlung mit HNO_3 und Weinsäure aufschließen, so Fahlerz, Pyrargyrit (1 g Mineral, 10 g Weinsäure, 30 ccm HNO_3), Hampe (*Z. anal. Chem.* **31**, (1892) 320), oder mit einem Gemisch von Citronensäure mit KNO_3 oder KNO_2 oder auch $KClO_3$, C. Bolton (*Chem. N.* **37**, (1878) 99), desgl. durch Erhitzen im Cl-Strome, H. Rose (*Anal. Chem.* 6. Aufl. 479), sowie im Br-Strom, Jannasch (*J. prakt. Chem.* [2] **40**, (1889) 230; *Z. anal. Chem.* **33**, (1894) 214), oder mit J und Wasser, Bolton (*Chem. N.* **38**, (1878) 168). — Auch durch Einw. von Alkalimetallsulfidlsgg. werden sie vollständig zersetzt. Bunsen, Terreil (*Compt. rend.* **69**, 1360; *C.-B.* **1870**, 67); Dölter (*Monatsh.* **11**, (1890) 150). — Bei der Elektrolyse des zum Schmelzen erhitzten Gemenges des Minerals mit überschüssigem KOH wird sämtlicher S zu H_2SO_4 oxydiert. E. F. Smith (*Ber.* **23**, (1890) 2276). — Cl, Br, Na_2O_2, Poleck (*Ber.* **27**, (1894) 1052) oxydieren die Sulfantimonite der Alkalimetalle in wss. Lsg. zu Sulfat und Antimonat. — Mit Schwermetallsalzen (Ag, Zn, Mn, Pb, Fe, Co, Ni) geben verd. Lsgg. der Alkalimetallsulfantimonite Ndd. von der Zus. R_3SbS_3, konzentrierte solche von der Formel $R^{II}KSbS_3$. Zuweilen findet auch Reduktion des Schwermetalles statt, so werden Cuprisalze zu Cuprosalzen, Merkurosalze zu Metall reduziert. Pouget (*Compt. rend.* **124**, (1897) 103; **129**, (1899) 103). Erhitzt man eine Lsg. von K- oder Na-Antimonit mit überschüssigem CuO, so wird unter B. von Cu_2S sämtliches Sb in K- oder Na-Antimonat verwandelt. Berglund (*Ber.* **17**, (1884) 95); nach Serono (vgl. S. 682) wird auch beim Kochen einer Lsg. von Sb_2S_3 in wss. KOH mit CuO sämtliches Sb in Antimonat verwandelt, nach Rose (*Anal. Chem.* **1851**, S. 263) nur, wenn S zugesetzt wird. Metallisches Cu bewirkt in Lsgg. von Ammoniumsulfantimonit die Ausscheidung schwarzbrauner Flocken, welche Sb, Cu und S enthalten. Heumann (*Ann.* **173**, (1874) 33). Bi_2O_3 entschwefelt ohne Oxydation. Fresenius. — Die Lsgg. der Alkalisulfantimonite dienen zur Abscheidung des Sb auf elektrischem Wege, vgl. S. 649.

C. Antimontetrasulfid. Sb_2S_4. — 1. Man leitet H_2S in eine chlorwasserstoffsaure Lsg. von Sb_2O_4 oder von $K_2Sb_2O_5$. Berzelius, Rose, oder in die mit Weinsäure versetzte wss. Lsg. einer Schmelze von $KHSO_4$ mit Sb_2S_3, Websky (*Z. anal. Chem.* **11**, (1872) 124), oder man fällt eine Lsg. von Sb_2O_4 in KSH durch Zusatz von Säuren. Berzelius. — Gelbrotes Pulver, ähnlich dem Sb_2S_5. Geht beim Erhitzen unter Verlust von 1 At. S in graues Sb_2S_3 über. Löst sich beim Erwärmen in HCl unter Entw. von H_2S und Abscheidung

von S zu $SbCl_3$ auf. BERZELIUS. Löst sich in NH_3 mit gelber Farbe. CAPITAINE (*J. Pharm.* **25**, (1839) 516; *J. prakt. Chem.* **18**, (1839) 449). — 2. Durch Fällen einer Lösung von $3KCl,2SbCl_4$ (vgl. bei „Antimon und Kalium") mit H_2S. — Rotes, kristallinisches Pulver. BOSEK (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 516). (Da die von BOSEK beschriebene Verb. jedenfalls kein Derivat des vierwertigen Sb ist, vgl. S. 743, so ist diese Angabe wohl unrichtig. Ephr.) — 3. Bei der Einw. von H_2S auf eine durch $K_2Cr_2O_7$ oxydierte Lsg. von Sb_2O_3 in HCl bei 50 bis 55° scheidet sich ein deutlich kristallinischer, hochroter Nd. von der Zus. Sb_2S_4 aus. Bei ähnlichen Versuchen entstehen meist Gemenge von orange gefärbten, braunen und schwarzen Körpern. Vgl. unten, Sb_2S_5. BOSEK (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 525). — 4. Sb_2S_5 verliert bei der Behandlung mit CS_2 Schwefel, vgl. S. 719; mitunter enthält der Rückstand, wenn ihm CS_2 keinen S mehr entzieht, einen der Formel Sb_2S_4 entsprechenden S-Gehalt. WILM (*Z. anal. Chem.* **30**, (1891) 438); BRAUN, (*Graham-Otto*, 5. Aufl. II, 590). — 5. Fügt man zu einer Lsg. von $KSbO_3$ eine zur Fällung ungenügende Menge H_2S und hierauf NH_4Cl, so erhält man einen orangeroten Nd., der durch Behandeln mit CS_2 rot wird und dann der Formel Sb_2S_4 entspricht. BRAUNER (*J. Chem. soc.* **67**, (1895) 540).

		Ber.	BOSEK.	H. ROSE nach 1)	BOSEK nach 3)	WILM nach 4)	BRAUNER nach 5)
2Sb		240	65.2	66.14	65.1		65.72
4S		128	34.8	33.86	34.9	34.4	34.28
Sb_2S_4		368	100.0	100.00	100.0		100.00

D. Antimonpentasulfid. Sb_2S_5. — Spießglanzschwefel, Goldschwefel, Sulphur Antimonii auratum. — a) *Geschichtliches.* — Wurde wahrscheinlich von BASILIUS VALENTINUS zuerst beobachtet. QUERCETANUS nannte eine durch Säure aus antimonhaltiger Schwefelleber niedergeschlagene Substanz Sulfur auratum. GLAUBER (1654) legt in seiner Pharmakopoea spagyrica einem Körper, welcher aus der bei der Sb-Darst. sich bildenden Schlacke durch Essig gefällt wurde, den Namen Panacea Antimonialis bei. KOPP.

b) *Bildung und Darstellung.* — 1. Durch Einw. von H_2S auf Antimonsäurehydrat, das in Wasser verteilt oder mit Hilfe von HCl bzw. Weinsäure gelöst ist. BERZELIUS (*Schw.* **34**, (1822) 58; *Pogg.* **20**, (1830) 365; **37**, (1836) 163); ROSE (*Pogg.* **3**, (1824) 441). Dabei kann sich gleichzeitig auch Sb_2S_3 bilden und zwar entsteht davon um so mehr, je höher die Temp. ist, je langsamer der H_2S eingeleitet wird und je weiter sich der Gehalt der Flüssigkeit an HCl von 10 bis 20% entfernt. BOSEK (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 515); KLENKER (*J. prakt. Chem.* [2] **59**, (1899) 150, 353). Reines Sb_2S_5 erhält man durch Zusatz von überschüssigem H_2S-Wasser zu einer k. Lsg. von Antimonsäure vom angegebenen HCl-Gehalt. BUNSEN (*Ann.* **192**, (1878) 317); WITTSTEIN (*Pharm. Viertelj.* **18**, (1869) 531); CLASSEN (*Ber.* **16**, (1883) 1067); BOSEK. Bei einem Gehalt von 12% HCl enthält das gefällte Sulfid 38.14% mit CS_2 nicht extrahierbaren S (ber. für Sb_2S_5 40.0%), bei geringerem Gehalt an HCl nimmt der Gehalt an nicht extrahierbarem S ab, ebenso bei Ggw. von stärkerer HCl (vgl. auch NEHER (*Z. anal. Chem.* **32**, (1893) 50)), bis bei 27.69% freier HCl überhaupt kein Sulfid mehr ausfällt, da die S. lösend wirkt. Daher ist auch der Gehalt an Sb_2S_3 von der Zeit abhängig, während welcher Nd. und Fl. in Berührung bleiben. Ueberhaupt ist es zweifelhaft, ob reines Sb_2S_5 dargestellt werden kann. KLENKER; vgl. auch bei Darst. 2. — Nach BUNSEN, WITTSTEIN, CLASSEN und BOSEK entzieht CS_2 dem bei gewöhnl. Temp. gefällten Sulfid keinen S; WILM (*Z. anal. Chem.* **30**, (1891) 444) machte ähnliche Beobachtungen wie KLENKER, was BOSEK auf einen Gehalt des von WILM verwendeten Sulfides an freiem S zurückführt, da es bei 70° durch Einw. von H_2S dargestellt worden war. THIELE (*Ann.* **263**, (1891) 371) fand in nach BUNSEN's Methode bereiteten Sulfiden stets mehrere (cr. 1.5 bis 4)% S zu wenig, was BOSEK einem Gehalt der verwendeten Lsg. an Sb_2O_3 zuschreibt, da eine alkal. Antimonitlsg. nur durch dauernde (mehrstündige) Einw. von Cl vollständig oxydiert werde. — Ueber Einw. von CS_2 in der Siedehitze vgl. auch unten, S. 719. — Fügt man zu der auf 70° erwärmten Lsg. langsam und tropfenweise H_2S-Wasser, so entstehen cr. 70% Sb_2S_3, bei 100° cr. 80%. Die Ggw. von Cr^{III}-Salzen befördert gleichfalls die B. von Sb_2S_3: es entstehen bei gewöhnl. Temp. bis zu 10%, bei 50° über 80%, bei 70° und darüber cr. 90% desselben; im letzteren Falle wird der zuerst ausfallende orangerote Nd. allmählich schwarz, zuweilen bildet sich intermediär das rote Sb_2S_4 (vgl. oben) BOSEK. — Die Entstehung von Sb_2S_3 bei dieser Rk. beruht nach BRAUNER (*J. Chem. soc.* **67**, (1895) 527) — wie die entsprechende von As_2S_3, S. 478. — auf der Zers. einer intermediär gebildeten, sehr unbeständigen Monosulfoxyantimonsäure, H_3SbO_3S, in Sb_2O_3 und S. Fügt man H_2S-Wasser in unzureichender Menge zu einer neutralen Lsg.

von $KSbO_3$, so entsteht zunächst eine klare, farblose Lsg., die aber schon nach wenigen Minuten gelb wird, sich allmählich trübt und im Laufe von 24 Stunden einen schwachen, hellgelben Nd. ausscheidet; fügt man HCl oder NH_4Cl hinzu, so fällt ein orangeroter Nd. aus, der ein Gemenge von Sb_2S_5, Sb_2S_3 und S darstellt. Setzt man das H_2S-Wasser zu sauren Lsgg. von Antimonsäure so entsteht bei Ggw. von wenig Mineralsäure zunächst eine mehr oder weniger gelbe, klare Lsg. aus der sich während eines Tages ein rein weißer Nd. absetzt, der aus Sb_2O_3, Sb_2S_5 und S besteht; ist mehr Säure zugegen, so wird die Lsg. sogleich orangerot und ein ebenso gefärbter Nd., ein Gemenge von Sb_2S_3 und Sb_2S_5, scheidet sich aus. Es entsteht also bei der Einw. von H_2S auf überschüssige Antimonsäure in saurer Lsg. zuerst eine kolloidale, orange gefärbte Lsg. von Sulfantimonsäure, H_3SbS_4, welche mit der unzers. Antimonsäure H_3SbO_3S bildet; bei Ggw. von viel Mineralsäure zerfällt die H_3SbS_4 rasch in H_2S und Sb_2S_5, und es kommt nur in untergeordnetem Maße zur B. von H_3SbO_3S; ist aber wenig S. vorhanden, so bildet sich unter Entfärbung der Fl. H_3SbO_3S, die ziemlich schnell in S, Sb_2O_3 und H_2O zerfällt; das Sb_2O_3 wird dann seinerseits von H_2S sulfuriert. Brauner.

2. Durch Zers. eines Sulfantimonates mit einer stärkeren Säure; das geeignetste Sulfantimonat ist das sog. Schlippe'sche Salz, Na_3SbS_4, welches leicht in reinem Zustande darstellbar ist. Man gießt zur Erzielung völliger Zers. eine Lsg. von 1 T. Na_3SbS_4 in 6 T. W. in verd. H_2SO_4, wäscht das ausgefällte Sulfid durch Dekantieren aus, ev. zur Beseitigung der Säuren mit Na_2CO_3-haltigem W., und trocknet es bei mäßiger Wärme. Wenn beim Auswaschen das Na_2SO_4 fast vollständig entfernt ist, so geht das Sb_2S_5 teilweise in den kolloidalen Zustand über und das Waschwasser färbt sich gelb. Wilm. Sb_2S_5, welches infolge ungenügenden Auswaschens nicht geruchlos ist, kann gereinigt werden, indem man es mit einer Mischung von 1 T. Alkohol und 4 T. destilliertem W. so lange wäscht, bis die saure Rk. verschwunden ist und das Waschwasser nicht mehr mit $CaSO_4$- und $AgNO_3$-Lsg. reagiert. Es ist dann unter Licht- und Luftabschluß bei gelinder Wärme zu trocknen. Grein (*Pharm. Ztg.* **49**, (1904) 126). — Infolge einer geringfügigen Zers. des H_2S enthält das nach Wilm dargestellte Sb_2S_5 etwas mehr als die ber. Menge Schwefel. Wilm. Nach Klenker ist der so gefällte Nd. kein reines Sb_2S_5, sondern ein Gemisch von Sb_2S_5, Sb_2S_3 und S, und, wenn aus saurer Lsg. bei 75° gefällt, fast gänzlich ein Gemisch von Sb_2S_3 und S, vgl. oben. Diese Zus. zeigt der Nd. auch, wenn er aus verhältnismäßig stark alkal. Lsg. gefällt wird; er enthält um so weniger durch CS_2 extrahierbaren S, je weniger alkalisch die Fl. war, bei Neutralität derselben enthält das Rk.-Prod. nach dem Ausziehen mit CS_2 noch 32.50 % S; über die Zus. beim Fällen aus saurer Lsg. vgl. oben. Klenker. — Zur *technischen Darstellung* löst man 60 kg Sb in einem Gemisch von 310 kg HCl von 21° B und 70.5 kg HNO_3 von 44° B, verdünnt die Lsg. auf 10 hl und trägt dann eine Lsg. von 400 kg Schlippe'sche Salz ein. Schließlich werden noch kleine Mengen des Salzes eingetragen, bis der entwickelte H_2S nicht mehr absorbiert wird. Bertsch u. Harmsen (*D. R.-P.* 94124 (1896); *Z. angew. Chem.* 1897, 641; *J. B.* 1897, 630). — Früher unterließ man die Reindarst. des Schlippe'schen Salzes und fällte das Sb_2S_5 direkt aus Sulfantimonatlsgg. Dieselben wurden wie folgt erhalten: Durch Kochen von Spießglanz mit S und wss. Alkalihydroxyd, Mitscherlich (*J. prakt. Chem.* **19**, (1840) 458); Westrumb; Göttling; statt des Alkalihydroxydes verwenden Musculus (*J. Pharm.* **22**, (1837) 241) sowie Mitscherlich auch Na_2CO_3 im Gemisch mit $Ca(OH)_2$, Abesser (*Repert.* 9, 274) nur $Ca(OH)_2$. Duflos (*Br. Arch.* **29**, 94; **31**, 94) sättigt sd. wss. NaOH mit S und kocht dann mit metallischem Sb, oder kocht metallisches Sb mit Polysulfid. Buchholz (*Berl. Jahrb.* **29**, 1, 26) sowie Trommsdorff (*A. Tr.* 8, 1, 128) schmelzen Spießglanz mit K_2SO_4 und C, kochen die M. mit S und fällen mit Säure; ähnlich verfährt Geiger (*Repert.* 9, 251). Lampadius sowie Trommsdorff (*N. Tr.* **1**, 1, 33) benutzen hierbei statt des K_2SO_4 Schwerspath. Eine Schmelze von Sb_2S_3, Na_2CO_3 und S empfehlen Berzelius, Briegleb, Westrumb, sowie Hirsching. — Das gereinigte Schlippe'sche Salz verwandten zuerst Schlippe (*Schw.* **33**, (1821) 323), Jahn (*N. Br. Arch.* **22**, 43) sowie Artus (*J. prakt. Chem.* **27**, (1842) 381). — Das so gefällte Sb_2S_5 enthält stets freien Schwefel, da sich nach diesen Methoden, mit Ausnahme der letztgenannten, auch Polysulfide und Thiosulfat bilden. Ludwig (*Arch. Pharm.* [2] **144**, (1858) 107); außerdem muß sich As, wenn dasselbe in dem Spießglanz vorhanden war, im Sb_2S_5 wiederfinden.

3. Durch Schmelzen von Sb_2S_3 mit Schwefel. Prunier (*J. Pharm. Chim.* [6] **3**, (1896) 289).

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Nach 1) gelbrotes Pulver oder lose zusammenhängende M., nach 2) dunkelbraune, rissige Stücke, die beim Verreiben ein feurig orangerotes Pulver liefern. — Wird beim Reiben stark elektrisch. Wilm. — Besitzt schwachen Geruch und süßlichen Geschmack nach Schwefel; wirkt brechenerregend. — Ist bei 100° getrocknet, H. Rose

(*Pogg.* **89**, (1853) 141), bei 105 bis 107°, BOSEK, bei 110°, BUNSEN, wasserfrei; enthält bei 100° getrocknet weniger als 1 %, Wasser. WITTSTEIN (*Pharm. Viertelj.* **18**, (1869) 533).

d) *Chemisches Verhalten.* α) *Gegen Wasserstoff.* — Wird beim Glühen im H-Strome reduziert. HEFFTER (*Pogg.* **86**, (1852) 421).

β) *Beim Erhitzen und an der Luft.* — Verliert bei 120° etwa 1 % S, bei 150° etwa 2 % und wird bei 170° schwarz, indem es sich allmählich in schwarzes Sb_2S_3 verwandelt; rascher erfolgt diese Umwandlung bei 200 bis 230° im CO_2-Strom oder im bedeckten Porzellantiegel. H. ROSE (*Pogg.* **89**, (1853) 141), HEFFTER (*Pogg.* **86**, (1852) 423); PAUL (*Z. anal. Chem.* **31**, (1892) 533). Wird bei mehrstündigem Erhitzen im Luftbade auf 100 bis 110° teilweise oxydiert und erleidet dabei infolge Verflüchtigung von Sb_2O_3 einen Gewichtsverlust von einigen Proz. WILM; BUNSEN trocknet ohne Zers. bei 110°, BOSEK bei 105 bis 107°. CLASSEN (*Ber.* **16**, (1883) 1071) beobachtete die Schwärzung eines aus Na_3SbS_4 dargestellten Sulfides beim Erhitzen auf 110°. Nach UNGER (*Arch. Pharm.* [2] **147**, (1871) 196) bewirkt eine Verunreinigung des Sulfides mit einem Oxyd, daß beim Erhitzen rasch Schwärzung eintritt. — Zersetzt sich, wenn feucht, an der Luft ziemlich rasch, wenn trocken, langsam unter B. von Sb_2O_3, das sich mittels Weinsäure ausziehen läßt. OTTO (*Ann.* **26**, (1838) 88); JAHN (*N. Br. Arch.* **22**, 43). — Verbrennt unter Flammenerscheinung. (Unterschied vom amorphen Sb_2S_3). VOGEL. — Bei längerem Aufbewahren verhält es sich wie „Kermes", POLLACCI, vgl. S. 712.

γ) *Gegen Wasserstoffperoxyd.* — Ammoniakal. H_2O_2 zersetzt, ohne indes sämtlichen S zu oxydieren. CLASSEN u. BAUER (*Ber.* **16**, (1883) 1067).

δ) *Gegen NH_3 und HNO_3.* — NH_3 löst bei gewöhnl. Temp. langsam, rascher beim Erwärmen zu einer gelblichen Fl. unter Zurücklassung einer geringen Menge eines weißen Rückstandes, der aus einem Gemenge von viel Sb_2S_5 mit wenig S besteht; aus der Lsg. fällen Säuren Antimonsulfid unter schwacher Entw. von H_2S. Nach GEIGER (*Mag. Pharm.* **29**, 241) löst sich reines Sb_2S_5 in ungefähr 50 T. verd. NH_3 in der Kälte größtenteils, beim Erwärmen völlig; etwa beigemengtes Sb_2S_3 oder S bleiben ungelöst zurück; SS. fällen das Sulfid ohne Entw. von H_2S. Beim Kochen scheidet sich aus der Lsg. Sb_2S_3 und S ab. CAPITAINE. — $KHCO_3$ fällt nicht. RAMMELSBERG (*Pogg.* **52**, (1841) 213). — HNO_3 zersetzt. PAGENSTECHER (*N. Tr.* **3**, 1, 391), WILM (*Z. anal. Chem.* **30**, (1891) 444).

ε) *Gegen Cl und Cl-Verbindungen.* — Chlorwasser zers. unter Entfärbung. PAGENSTECHER. — Konz. HCl färbt das Sulfid bei gewöhnl. Temp. grau, GEIGER, wohl infolge einer Umwandlung in krist. Sb_2S_3 unter Abscheidung von S. HCl, D. 1.12, löst unter Entw. von H_2S und Abscheidung von S zu $SbCl_3$. SCHERER (*Z. anal. Chem.* **3**, (1864) 206). CLASSEN u. BAUER fanden, daß eine nach $Sb_2S_5 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2S + 2S$ berechenbare Menge H_2S frei gemacht wird: gef. bei der Zers. eines nach BUNSEN dargestellten Sb_2S_5: 25.46 % H_2S, eines aus Na_3SbS_4 bereiteten: 25.56 %; ber. 25.54 % H_2S. Nach WITTSTEIN (*Pharm. Viertelj.* **18**, 534; *J. B.* **1869**, 285) wird weniger S als obiger Gleichung entspricht abgeschieden und es befindet sich in der Lsg. neben $SbCl_3$ eine geringe Menge von $SbCl_5$. — Ueber die Wirkung des Sonnenlichtes, sowie die von H_2S auf in verd. HCl verteiltes Sb_2S_5 vgl. S. 700. — SO_2Cl_2 verwandelt Sb_2S_5 in $SbCl_5$. RUFF (*Ber.* **34**, (1901) 1752).

ζ) *Gegen CS_2 und andere Lösungsmittel für Schwefel.* — CS_2 entzieht dem Sb_2S_5 in der Siedehitze S, nach MITSCHERLICH (*J. prakt. Chem.* **19**, (1840) 455) 2 At., (ber. 16.03), nach BRAUN 1 At. (ber. 8.01 %), vgl. auch S. 717. WILM fand die Menge des ausziehbaren S verschieden je nach der Darstellungsart des betr. Sulfides; Proben, welche aus Na_3SbS_4 gewonnen waren und welche meist etwa 1 % S zuviel enthielten, verloren 6 bis 8 %, solche, die durch Einw.

von H_2S auf Lsgg. von Antimonsäure unter wechselnden Verhältnissen bereitet waren, verloren bis zu 14% S, doch ist es nach BOSEK wahrscheinlich, daß einzelne derselben Gemenge von Sb_2S_5, Sb_2S_3 und S waren. Nach RAMMELSBERG entzieht CS_2 dem aus Antimonsäurelsgg. und H_2S bereiteten Sulfid bei viertelstündigem Kochen 2% S, nach CLASSEN dem aus Na_3SbS_4 bereiteten 9.63%, nach UNGER (*Arch. Pharm.* [2] **147**, (1871) 196) dem ebenso dargestellten nie mehr als 5.7%, nach KLENKER wird absolut reines Sb_2S_5 entweder gar nicht oder nur sehr unbedeutend zersetzt. Auch andere, unter 100° siedende Lösungsmittel verhalten sich wie CS_2. KLENKER. — Terpentinöl entzieht in der Siedehitze Schwefel. MITSCHERLICH.

η) *Gegen Hydroyxde und Karbonate.* — Wss. NaOH reagiert nach: $4Sb_2S_5 + 18NaOH = 5Na_3SbS_4 + 9H_2O + 3NaSbO_3$, wobei sich letzteres ausscheidet. MITSCHERLICH, RAMMELSBERG, FEIT u. KUBIERSCHKY (*Ber.* **21**, (1888) 1660). Nach GEIGER (*Mag. Pharm.* **29**, 241) löst sich Sb_2S_5 in k. wss. NaOH vollständig. — Wss. KOH von mäßiger Konz. bildet, während sich $K_2H_3Sb_3O_{10}$ abscheidet, eine Lsg., aus der beim Verdampfen $K_2HSbO_2S_2,2H_2O$ auskristallisiert. SS. fällen aus dieser Lsg. Sb_2S_5 unter Entw. von H_2S; Ammoniumkarbonat, sowie $KHCO_3$ fällen aus der mit W. verd. Lsg. ohne Entw. von H_2S Gemenge von Sulfantimonat mit Sb_2S_5, jedoch fällen SS. aus dem Filtrat noch Sb_2S_5 unter Entw. von H_2S. — In viel wss. KOH löst sich Sb_2S_5 vollständig und wird aus dieser Lsg. durch SS. unter Entw. von sehr wenig H_2S wieder gefällt. — K_2CO_3 greift bei gewöhnl. Temp., wenigstens in kürzerer Zeit, nicht oder nur sehr wenig an; in der Siedehitze wirkt es wie KOH, aber aus der gesättigten Lsg. fällt beim Erkalten nicht Sb_2S_5 aus, wie dies bei gleicher Behandlung des Sb_2S_3 der Fall ist. — Ueber das Verhalten gegen NH_3 vgl. bei δ). — $Ba(OH)_2$ und $Sr(OH)_2$ verhalten sich wie KOH, es scheidet sich jedoch mehr Antimonat ab; die Lsg. enthält Ba- bzw. Sr-Sulfantimonat. RAMMELSBERG.

ϑ) *Gegen andere Metallverbindungen.* — Beim Schmelzen mit KCN wird ein Teil des Sb_2S_5 reduziert, der andere wird in Kaliumsulfantimonit verwandelt. H. ROSE (*Pogg.* **90**, (1853) 207); vgl. S. 711. — Uebergießt man Sb_2S_5 mit einer Lsg. von $AgNO_3$, so färbt es sich sofort braun und beim Kochen schwarz, indem sich ein Gemenge von Sulfantimonat und Antimonsäure bildet. Ebenso verhält es sich gegen $CuSO_4$. RAMMELSBERG. — $SnCl_2$ ist ohne Einw. SCHIFF (*Ann.* **120**, (1861) 59). — HgCl verhält sich wie gegen Sb_2S_3 (vgl. S. 711).

	ber.	WILM.	WITTSTEIN. nach 1).	BONSEN. nach 1).	BOSEK. nach 1).	WILM. nach 2).
2Sb	244	60.42		60.37	59.78—60.04	
5S	159.90	39.58	39.05	39.36		40.50—41.25
Sb_2S_5	303.90	100.00		99.73		

e) *Verbindungen mit Metallsulfiden; Sulfantimonate.* — Sowohl die natürlich vorkommenden, als auch die künstlich dargestellten Sulfantimonate sind sämtlich tertiäre Salze der (in freiem Zustande unbekannten) Sulfantimonsäure H_3SbS_4; saure und basische Salze derselben sind unbekannt. α) *Bildung und Darstellung.* — 1. Durch Zusammenschmelzen von Sb_2S_5 oder von Sb_2S_3 und S mit einem Alkalimetallsulfid, oder mit einem Karbonat mit und ohne Zusatz von Kohle, SCHLIPPE (*Schw.* **33**, (1821) 320), oder mit $Na_2S_2O_3$, DONATH (*Z. anal. Chem.* **19**, (1880) 23). Auch beim Schmelzen von metallischem Sb oder seiner Oxyde oder Halogenverbb., sowie von natürlich vorkommenden Sulfantimoniten mit Na_2CO_3 und Schwefel, RAMMELSBERG (*Mineralanal.* 3. Aufl. S. 86); F. BECKER (*Z. anal. Chem.* **17**, (1878) 185), oder mit $Na_2S_2O_3$ bildet sich Na_3SbS_4. ROSE. Alkalimetallsulfantimonite gehen bei heftigem Glühen unter Abscheidung von Sb in Sulfantimonate über. H. ROSE. Auch aus Lsgg. von Sulfantimoniten wurde die Abscheidung von Sulfantimonaten beobachtet, vgl. z. B. bei Na_3SbS_4. — 2. Durch Auflösen von Sb_2S_5 oder von Sb_2S_3 und S in den Lsgg. von Hydrosulfiden oder Sulfiden der Alkali- oder Erdalkalimetalle; RAMMELSBERG, STANEK (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 122);

auch in der Siedehitze wird nicht mehr als die dem Orthosalz entsprechende Menge Sb_2S_5 gelöst. RAMMELSBERG. — 3. Durch Einw. von Sb_2S_5 auf die wss. Lsg. von Alkalihydroxyden, Alkalikarbonaten oder Erdalkalihydroxyden. Das hierbei gleichzeitig entstehende Antimonat wird größtenteils abgeschieden. Vgl. oben, S. 720. Auch kann man Sb_2S_3 und S mit der Lsg. eines Alkalikarbonates unter Zusatz von $Ca(OH)_2$, oder auch die Lsg. eines Sulfantimonits mit S kochen; im ersten Falle bilden sich gleichzeitig Alkalimetallsulfide und Thiosulfat, vgl. S. 718. — 4. Durch Einw. von H_2S auf Alkalimetallantimonate in wss. Lsg., wobei sich stets Orthosulfantimonat bildet und wenn es hierzu an Basis fehlt, die entsprechende Menge Sb_2S_5 ausfällt. RAMMELSBERG. — 5. Die Sulfantimonate der Schwermetalle werden aus den löslichen Alkalimetallsulfantimonaten durch Umsetzung mit dem betreffenden Schwermetallsalz dargestellt. Hierbei muß das Metallsalz zur Lsg. des Sulfantimonats gesetzt werden, da bei Ueberschuß des ersteren das zunächst gebildete Sulfantimonat meistens (namentlich beim Erhitzen) wieder zersetzt wird, wobei die Flüssigk. saure Rk. annimmt, z. B. beim Ag nach: $2Ag_3SbS_4 + 10AgNO_3 + 5H_2O = 8Ag_2S + Sb_2O_5 + 10HNO_3$. Auch bei Cu und Pb wurde das Auftreten eines derartigen Gemenges nachgewiesen; diese Ndd. werden durch Erhitzen in Sb_2O_4, Sb_2S_3 und das Sulfid bzw. Subsulfid des betr. Metalls verwandelt, während SO_2 entweicht. Durch Kochen mit wss. KOH erhält man unter Abscheidung des betr. Metallsulfides eine farblose Lsg. von Kaliumantimonat, aus der SS. Antimonsäurehydrat fällen. — Beim $ZnSO_4$ verläuft die Rk. anders, beim $HgCl_2$ erhält man beim Erhitzen weißes $3HgS,Sb_2S_5,3HgCl_2,3HgO$; auch bei Fe-Salzen ist die Rk. komplizierter, vgl. Fe und Sb, Bd. IV, 2. RAMMELSBERG.

β) *Eigenschaften.* — Die Sulfantimonate der Alkali- und Erdalkalimetalle sind farblos oder gelblich, die der anderen Metalle gelb, orange, braun oder schwarz. Die ersteren können bei Luftabschluß ohne Zers. geglüht werden, die der Schwermetalle gehen unter Verlust von S in Sulfantimonate über, vgl. S. 715 unten. An der Luft zersetzen sich die Salze der Alkaliund Erdalkalimetalle allmählich. — Wasserlöslich sind nur die Alkali- und Erdalkalisulfantimonate. Aus den Lsgg. scheidet sich beim Stehen an der Luft allmählich Sb_2S_3 aus, während sich Karbonat und Thiosulfat bildet. Selbst konz. Lsgg. nehmen beim Kochen nicht mehr Sb_2S_5 auf. SS., auch schwächere, wie CO_2, zersetzen die Lsgg. unter Abscheidung von Sb_2S_5 und Entw. von H_2S. Alkalimetallkarbonate fällen nicht. H. ROSE. — In A. sind diese Salze sämtlich unl. — Diejenigen der Schwermetalle werden durch HNO_3 oder Königswasser und durch Erhitzen mit wss. KOH zers. — In wss. Lsg. gehen die Alkalimetallsulfantimonate durch Kochen mit gepulvertem Sb in Sulfantimonite über. DUFLOS (*Br. Arch.* **31**, 94; **36**, 278); vgl. S. 715. In den Lsgg. der Alkalimetallsulfantimonate sind CuS, CdS, HgS und FeS etwas lösl., STORCH (*Ber.* **16**, (1883) 2015). $Pb(OH)_2$ entschwefelt dieselben in wss. Lsg. vollständig unter B. von Antimonat. FEIT u. KUBIERSCHKY (*Ber.* **21**, (1888) 1661). — Die Salze der Alkalimetalle liefern beim Schmelzen mit KCN kein metallisches Sb. H. ROSE; vgl. S. 711.

II. Antimon, Schwefel und Sauerstoff. *Uebersicht:* A. Antimonoxysulfide, S. 721. — B. Antimonsulfit, S. 724. — C. Antimonsulfate (vgl. Uebersicht daselbst), S. 724.

A. Antimonoxysulfide. — Es sind nur solche bekannt, die sich vom dreiwertigen Sb ableiten. — Sie können als Derivate von Sb_4S_6, in denen mehr oder weniger S durch O ersetzt ist, betrachtet werden, WEINLAND (VI. Aufl. d. Handb. II, 2, 828).

Uebersicht: a) Sb_4OS_5, S. 721. — b) $Sb_4O_2S_4$, S. 722. — c) SbO_2S, S. 722. — d) SbO_4S oder Sb_2O_5S, S. 722. — e) Verschiedene andere Oxysulfide, S. 722. — f) Verbindungen mit Basen, S. 723. — g) $(SbO)_3SbS_4$, Antimonylsulfantimonat, S. 723.

a) Sb_4OS_5. — Wird ein Strom von trockenem H_2S über Sb_2O_5 geleitet, so färbt sich dieses bei gewöhnl. Temp. gelb, beim Erhitzen unter Abgabe von S und H_2O braun und schließlich schwarz. Das schwarze enthält 23.8% S; ber. für Sb_4OS_5 24.44%. SCHUMANN (*Ann.* **187**, (1877) 312).

b) $Sb_4O_2S_4$. — In der Natur als Rotspießglanzerz, Antimonblende, Pyrostibit, Kermesit. — 1. Beim Glühen von Sb_2S_3 in einem Strome von Wasserdampf. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* **62**, (1836) 383). — 2. Bei der Einw. von trockenem H_2S auf Sb_2O_3; bei gewöhnl. Temp. tritt Gelbfärbung ein, beim Erhitzen nimmt die Substanz, während H_2O gebildet wird, eine braune und schließlich eine schwarze Farbe an; die schwarze Sbst. besitzt die Zus. b). — 3. Beim Kochen von $Sb_4S_4J_4$ (S. 767) mit ZnO und H_2O; das überschüssige ZnO entfernt man mittels sehr verd. HCl. R. SCHNEIDER (*Pogg.* **110**, (1860) 151). — Das Rotspießglanzerz kristallisiert monoklin, mit pseudorhombischer Symmetrie. a : b : c = 3.9650 : 1 : 0.8535; β = 90°0'. PJANITZKY. Dünnprismatische Kristalle nach der b-Achse mit einer Anzahl Makrodomen neben {100}, {101}, {001}, selten Endflächen. (101) : (100) = 77°51; (100) : (102) = 83°51'; (100) : (331) = 76°46'; (331) : (010) = 24°55'. PJATNIZKY (*Z. Kryst.* **20**, 422). Nadelförmige, meist zu Büscheln vereinigte Kriställchen, auch derb. Spaltbar, sehr vollkommen nach {100}, unvollkommen nach {101}. Härte 1 bis 1.5. D. 4.5 bis 4.6. Kirschrot, etwas scharlachrot durchscheinend, diamantglänzend. Halbleiter der Elektrizität. — Schmilzt sehr leicht vor dem Lötrohr; beim Erhitzen im CO_2-Strome erhält man ein schwarzes Glas von rotem Strich. Beim Erhitzen im H-Strom zersetzt es sich unter B. von H_2O und H_2S. ROSE (*Pogg.* **3**, (1824) 452; **89**, (1853) 318). HCl sowie KOH lösen beim Erhitzen, ersteres unter Entw. von H_2S. Eine 7%ige Lsg. von Weinsäure löst nicht. BAUBIGNY (*Compt. rend.* **119**, 737; *C.-B.* **1894**, II, 1056). — Das künstliche bildet nach 1) dargestellt eine orangerote M. REGNAULT, nach 2) ein schwarzes Pulver, SCHUMANN, nach 3) ein rotbraunes Pulver. SCHNEIDER. Wird von HCl leicht zers.

	Ber. von ROSE.	H. ROSE. Rotsp. v. BRÄUNSDORF.	BAUBIGNY. Rotspießgl.	REGNAULT. Nach 1)	SCHUMANN. Nach 2)
2Sb	76.25	74.45—75.66	75.13		
O	4.73	5.29—4.27			
2S	19.02	20.49	20.04	17.94	19.6
Sb_2OS_2	100.00				

c) SbO_2S. — Man mischt k. Lsgg. von Brechweinstein und $Na_2S_2O_3$ und kocht: der ausfallende, feurig rote Nd., wird mit W., A. und CS_2 gewaschen und bei 100° getrocknet. — In W. suspendiert ändert die Verb. bei zehnstündigem Einleiten von H_2S weder bei gewöhnl. Temp. noch bei 80° ihre Zus. oder Farbe; durch längere Einw. des direkten Sonnenlichtes verringert sich ihr Volum und die Farbe wird dunkler. FAKTOR (*Pharm. Post.* **33**, (1900) 233; *C.-B.* **1900**, I, 1211).

d) Sb_2O_4S oder Sb_2O_5S. — Wird dargestellt wie c), jedoch unter Anwendung vorher zum Sd. erhitzter Lsgg. Dunkelbrauner Nd. FAKTOR.

e) *Verschiedene andere Oxysulfide.* — Die durch Zusammenschmelzen von Sb_2S_3 mit Sb_2O_3, welche sich in jedem Verhältnis leicht mischen lassen, entstehenden Oxysulfide sind nach ROSE (*Pogg.* **89**, (1853) 316) als isomorphe Mischungen verschiedener Oxysulfide anzusehen, zumal sie auch kristallinisch erhalten werden können. — Werden die geschmolzenen Massen rasch abgekühlt, so erstarren sie glasartig, und sind im allgemeinen um so heller rot (um so roter, ROSE), je mehr das Sb_2O_3 vorwaltet, dagegen um so dunkler (um so schwärzer, ROSE), je mehr Sb_2S_3 sie enthalten. Diese Körper heißen schon seit den ältesten Zeiten *Spiessglanzglas, Vitrum Antimonii.* Erkalten die Schmelzen langsam, so erstarren sie kristallinisch und sind dann auch bei vorwaltendem Sb_2O_3 schwarz. Die glasartigen geben auf unglasiertem Porzellan einen roten, die kristallinischen einen schwarzen Strich. Gießt man z. B. eine Schmelze von viel Sulfid mit wenig Oxyd tropfenweise in eine Porzellanschale, so sind die erstarrten Tropfen an ihrer Unterseite, wo sie mit dem kalten Porzellan in Berührung kamen, glasartig, schwarz diamantglänzend und von rotem Strich, im übrigen sind sie kristallinisch, schwarz, metallglänzend, von schwarzem Strich. Durchaus glasartig erhält man sie durch Eingießen der Schmelze in k. W. Schmilzt man mehr Oxyd mit weniger Sb_2S_3 und verfährt wie oben, so sind die Tropfen an der Außenseite vollkommen glasartig, von rötlicher Farbe, während das Innere körnig und schwarz ist; der Strich des letzteren ist schwarz mit einem Stich ins Rötliche, der des ersteren ist scharlachrot. Durch sehr langsame Abkühlung läßt sich die ganze

Schmelze zur kristallinischen Erstarrung bringen. — Die kristallinischen Modifikationen leiten die Elektrizität, aber weniger gut als das krist. Sb_2S_3, die glasartigen leiten nicht. Durch Aufnahme einer geringen Menge Sb_2O_3, das seinerseits nicht leitet, kann also das Sb_2S_3 in einen Nichtleiter verwandelt werden. ROSE (*Pogg.* **89**, (1853) 316). — Den sog. *„alkalifreien Spiessglanzsafran"* erhält man: 1. durch Zusammenschmelzen von 3 T. Sb_2O_3 mit 1 T. Sb_2S_3, welche Mengen annähernd der Formel Sb_4O_5S entsprechen, oder von Sb_2O_3, Sb_2O_4 oder Sb_2O_5 mit der entsprechenden Menge Schwefel. PROUST (*Gilb.* **25**, (1807) 186). — 2. Durch Verteilen von frisch gefälltem Sb_2S_3 in einer Lsg. von $SbCl_3$ in HCl und Zusatz von W., bis Sb_2O_3 auszufallen beginnt, wobei es sich mit dem Sulfid verbindet. BERZELIUS (*Schw.* **34**, (1822) 58; *Pogg.* **20**, (1830) 365; **37**, (1836) 163). Der Spießglanzsafran ist braungelb. H_2S und $(NH_4)_2S$ führen ihn in Sb_2S_3 über. — Das *Spiessglanzglas* wird dargestellt durch Zusammenschmelzen von Antimonasche (vgl. S. 747) mit etwa $^1/_{20}$ ihres Gewichtes an Sb_2S_3 im bedeckten Tiegel, bis die M. mit spiegelnder Oberfläche fließt, und Ausgießen der Schmelze auf eine Marmorplatte oder blankes Cu-Blech. WERNER (*J. prakt. Chem.* **12**, (1837) 53). Nach PROUST erhält man denselben Körper durch Zusammenschmelzen von 8 T. Sb_2O_3, mit 1 T. Sb_2S_3, welche Mengen einer Formel $Sb_7O_{11}S$ entsprechen würden. Dieses Spießglanzglas ist glänzend, bei durchfallendem Lichte dunkelhyazinthrot, bei auffallendem rotschwarz. SOUBEIRAN (*J. Pharm.* **10**, (1824) 528) fand in einem aus Antimonasche bereiteten Glase 91.5% Sb_2O_3, 1.9% Sb_2S_3, 4.5% SiO_2 und 3.2% Fe_2O_3. Es gibt an Säuren Sb_2O_3 ab und löst sich in h. HCl unter Entw. von H_2S. Läßt sich mit SiO_2 und Glas zu hyazintroten Gläsern zusammenschmelzen. Nach WERNER geben 100 T. Spießglanzasche mit 3 bis 4 T. Sb_2S_3 ein orangerotes, mit 5 T. ein hyazinthrotes, mit 6 bis 7 T. ein dunkelhyazinthrotes, durchsichtiges Glas.

Der *Antimonrubin* ist ein sehr schwefelreiches Antimonoxysulfid, das durch Schmelzen von 5 T. Sb_2S_3 mit 1 T. K_2CO_3 dargestellt wird; er bildet dabei die untere Schicht der Schmelze, während die obere aus einem Sulfantimonit besteht. Schwarzes, glänzendes Glas von muscheligem Bruch; Pulver dunkelrot.

Ein *schokoladenfarbenes Antimonoxysulfid* kann direkt aus sulfidischen Sb-Erzen gewonnen werden, wenn man dieselben im Gebläseofen mit einem, die oxydierende Einwirkung der zuzuführenden Luft beschränkenden Ueberschuß von Kohle erhitzt und die Luftzufuhr so regelt, daß die Dämpfe eine schokoladenbraune Färbung behalten. Werden dieselben schwarz, so ist Luftmangel, werden sie weiß, so ist Luftüberschuß vorhanden. Während die Temp. der Sohle ca. 1200°, die des Auslaßpunktes ca. 200° beträgt, vollzieht sich die Reaktion in der Sphäre, welche etwa 600° heiß ist. Das Produkt soll als Farbe direkt verwandt werden. MINIERE E FONDERIE D'ANTIMONIO (*D. R.-P.* 160110 (1905); *C.-B.* **1905**, I, 1449).

Ueber den sog. „alkalihaltigen Spießglanzsafran" vgl. unter Kaliumsulfoxyantimonite. S. 798. — Der von einigen Autoren für ein Antimonoxysulfid gehaltene „Antimonzinnober" ist als amorphes Sb_2S_3 anzusehen. Vgl. S. 703.

f) *Verbindungen mit Basen.* — Man kennt nur ein wohlcharakterisiertes K-Salz der Zus. $K_2HSbO_2S_2,2H_2O$ (S. 789). — Die Einw. von NaOH, $Ca(OH)_2$ oder $Ba(OH)_2$ auf Sb_2S_5 liefert kein analoges Salz. RAMMELSBERG (*Pogg.* **52**, (1841) 199); SCHIFF (*Ann.* **114**, (1860) 202). Erfolglose Versuche zur Darst. solcher Salze: FEIT u. KUBIERSCHKY (*Ber.* **21**, (1888) 1660). Sie erhielten bei der Einw. von NaOH auf Sb_2S_5 lediglich Na_3SbS_4 und $NaSbO_3$; dieselben Salze entstehen bei der Behandlung von SbSCl mit NaOH oder bei der von SbOCl mit Na_2S; bei der Einw. von $Pb(OH)_2$ auf Na_3SbS_4 wurde einem Teile des Salzes der gesamte S entzogen, der Rest blieb unverändert; durch Kochen von $NaSbO_3$ mit Na_2S entsteht Na_3SbS_4. FEIT u. KUBIERSCHKY.

g) *Antimonylsulfantimonat.* $(SbO)_3SbS_4$. — Der durch Versetzen einer Lsg. von $K(SbO)H_4C_4O_6$ mit Na_3SbS_4 entstehende orangerote Nd. besitzt diese Zus. Zuerst färbt sich die Fl. rot. — Schmilzt beim Erhitzen zu einer metallglänzenden, schwarzen M., die an den Kanten rot durchscheinend ist und ein rotes, in h. HCl vollkommen lösl. Pulver liefert. Wird durch Erhitzen im H-Strome zu Metall reduziert unter B. von Wasserdampf und H_2S. Bei der Behandlung mit wss. KOH hinterbleibt ein gelber Rückstand. RAMMELSBERG (*Pogg.* **52**, (1841) 236).

		RAMMELSBERG.	
Sb	74.49	71.79	72.77
O	6.93	6.72	
S	18.58	20.05	19.86
$Sb_4O_3S_4$	100.00	98.56	

B. Antimonsulfit. — Entsteht angeblich durch Behandeln von Sb_2O_3 mit wss. SO_2 oder durch Einleiten von SO_2 in eine wss. Lsg. von $SbCl_3$. Unl. in Wasser. BERZELIUS. — RÖHRIG (*J. prakt. Chem.* [2] **37**, (1888) 241), versuchte vergebens, ein Antimonsulfit darzustellen.

C. Antimonsulfate. — *Uebersicht*: a) *Basische.* α) $7Sb_2O_3,SO_3$, S. 724. — β) $7Sb_2O_3,2SO_3,3H_2O$, S. 724. — γ) $2Sb_2O_3,SO_3,nH_2O$, S. 724. — δ) $(SbO)_2SO_4$ (Antimonylsulfat), S. 725. — ε) $3Sb_2O_3,5SO_3,2H_2O$, S. 725. — ζ) $Sb_2O_3,2SO_3,H_2O$, S. 725. — b) *Neutrales.* $Sb_2(SO_4)_3$ (*Antimonsulfat*), S. 726. — c) *Saure.* α) $Sb_2O_3,4SO_3$, S. 727. — β) $Sb_2O_3,8SO_3$, S. 727.

Sämtliche Sulfate lösen sich in HCl, welche Lsg. nach Zusatz von Weinsäure mit W. verdünnt werden kann. DEXTER. Sie werden von Alkalimetallkarbonaten oder -hydroxyden vollständig zersetzt unter Abscheidung von Sb_2O_3.

a) *Basische Sulfate.* Dieselben bilden sich beim Schmelzen von Sb oder Sb_2S_3 mit $KHSO_4$. WEBSKY (*Z. anal. Chem.* **11**, (1872) 124); vgl. S. 661 — α) $7Sb_2O_3,SO_3$. — (Sb : S = 14 : 1). — Durch halbstündiges Kochen von b) mit der vierzigfachen Menge W. und 24stündiges Stehenlassen in der Ruhe. METZL (*Z. anorg. Chem.* **48**, (1906) 149).

		METZL. Mittel.
Sb_2O_3	96.18	95.79
SO_3	3.82	4.05
$7Sb_2O_3,SO_3$	100.00	99.84

β) $7Sb_2O_3,2SO_3,3H_2O$. — (Sb : S = 7 : 1). — Bleibt als Rückstand, wenn das neutrale Sulfat b) so lange mit heißem W. behandelt wird, als dieses noch H_2SO_4 aufnimmt. — Weißes Pulver. ADIE (*J. Chem. Soc.* **57**, 540; *J. B.* **1890**, 514). Nach BRANDES (*N. Br. Arch.* **21**, 156) und HENSGEN (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **4**, 401; *J. B.* **1885**, 552) zerfällt b) durch wiederholte Behandlung mit sd. W. vollständig in H_2SO_4 und Sb_2O_3; β) ist daher möglicherweise ein Gemenge von γ) mit Sb_2O_3; vgl. dagegen METZL bei b) S. 726.

	berechnet.	ADIE. gefunden.	
SO_3	7.05	7.03	6.50
H_2O	4.73	5.16	4.57

γ) $2Sb_2O_3,SO_3,nH_2O$. — (Sb : S = 4 : 1). — Nach ADIE als Sulfat der Metatetraantimonsäure, $H_2Sb_4O_7$, aufzufassen. — 1. Durch Zers. von b), BRANDES, ADIE, DEXTER (*J. prakt. Chem.* **106**, (1869) 134), sowie des sauren, c) α), durch k. Wasser. PÉLIGOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **20**, (1847) 283). Enthält je nach der Temp. des zersetzenden W. und nach der Art des Trocknens wechselnde Mengen W.: Lufttrockene, mit W. von 18° dargestellte Proben enthielten etwa 10%, lufttrockene, mit W. von 6° dargestellte 5 bis 7%; auf Thon getrocknet 28 bzw. 32%, zwischen Filtrierpapier gepreßt etwa 38%; ber. für 2 Mol. H_2O: 5.21, für 3 Mol. 7.61, für 4 Mol. 9.89, für 12 Mol. 24.78, für 16 Mol. 30.52% H_2O; nach BRANDES enthält es 3% H_2O. — Nach DEXTER wird es in Berührung mit der sauren Fällungsflüssigkeit allmählich kristallinisch und enthält 1 Mol. H_2O. HENSGEN fand die Zus. des in gleicher Weise dargestellten Körpers der Formel $5Sb_2O_3,2SO_3,7H_2O$ entsprechend. Der Nd. setzt sich beim Auswaschen zunächst rasch ab, wird dann voluminös, hierauf verwandelt er sich in ein feines Pulver, das sich wieder gut absetzt und schließlich findet man die Wandungen des Gefäßes mit einer Schicht feinster Nädelchen bedeckt. HENSGEN. — 2. Man setzt zu 1 T. von b) 2 T. W. und dann soviel H_2SO_4, als zur Lsg. erforderlich ist und fällt diese schließlich durch H_2O. BRANDES. — Weißes Pulver, BRANDES, PÉLIGOT, ADIE; kleine Nädelchen, DEXTER, HENSGEN. Verliert bei 100° das gesamte W., ADIE, nach DEXTER nur 0.5%, den Rest bei 240°. Verliert beim Kochen mit W. den weitaus größten Teil der H_2SO_4 und hält

nur noch etwa 1% zurück. BRANDES. Kann ohne Veränderung mit h. W. ausgewaschen werden. DEXTER.

	ber. ADIE.	BRANDES. nach 1) geglüht.	PÉLIGOT. nach 1) geglüht.	ADIE. Bei 100° getrocknet mit W. von 18° dargestellt.	mit W. von 6° dargestellt
$2Sb_2O_3$	87.81	90.72	88.6		
SO_3	12.19	9.28	11.4	11.62 (Mittel)	11.44 (Mittel)
$2Sb_2O_3,SO_3$	100.00	100.00	100.0		

δ) $(SbO)_2SO_4$. (*Antimonylsulfat*). — (Sb : S = 2 : 1). — 1. Durch Zers. von b) mit der zehnfachen Menge k. Wasser. METZL (*Z. anorg. Chem.* **48**, (1906) 148). — 2. Durch Behandeln von ζ) mit Alkohol. BRANDES. — 3. Man löst Sb_2O_3 in der Siedehitze in H_2SO_4, D. 1.554 (entspr. $H_2SO_4,6H_2O$); aus der Lsg. scheidet sich zuerst ε), sodann δ) mit 1 Mol. H_2O aus. DEXTER. — Nach 2) weißes Pulver, nach 3) kleine, unregelmäßige Nädelchen. Löst sich glatt in weinsäurehaltigem Wasser. METZL.

	ber. METZL.	BRANDES.	METZL.
2SbO	78.22	78.10	79.10
SO_4	21.78	21.25	21.74
$(SbO)_2SO_4$	100.00	99.35	100.84

ε) $3Sb_2O_3,5SO_3,2H_2O$. — (Sb : S = 6 : 5). — Ist vielleicht ein Doppelsalz von δ) und ζ): $(SbO)_2SO_4,4(SbOH)SO_4$. — Bildung vgl. bei δ). Kleine, vierseitige Prismen mit zwei- und vierflächiger Zuspitzung. DEXTER.

		DEXTER. Auf Thon getrocknet.	
$3Sb_2O_3$	67.75	66.97	67.17
$5SO_3$	30.86	31.42	31.39
$2H_2O$	1.39	1.61	1.44
$3Sb_2O_3,5SO_3,2H_2O$	100.00	100.00	100.00

ζ) $Sb_2O_3,2SO_3,H_2O$. — (Sb : S = 1 : 1). — Nach ADIE zu betrachten als $HOSb{:}SO_4$, wasserfrei als $SO_4{:}Sb.O.Sb{:}SO_4$. — Man löst Sb_2O_3 in H_2SO_4 von der Zus. $H_2SO_4,2H_2O$ oder $H_2SO_4,4H_2O$ in der Siedehitze. Ist die S. stärker verdünnt, so löst sich nur sehr wenig Sb_2O_3. Aus der Lsg. in der konzentrierteren Säure scheidet sich das Salz beim Erkalten kristallinisch mit 1 Mol. H_2O aus, aus der verdünnteren als feines Pulver, das in Berührung mit der Mutterlauge allmählich kristallinisch wird und dann 3 Mol. H_2O enthält. ADIE. — Bei längerem Kochen von Sb_2O_3 mit H_2SO_4, die mit dem gleichen Vol. H_2O verd. ist, scheidet sich unter plötzlicher Klärung der Flüssigkeit ε) in Form von flachen Prismen aus; diese verwandeln sich bei fortgesetztem Kochen in Oktaeder von ζ). Fügt man W. zu einer Lsg. von Sb_2O_3 in H_2SO_4, so scheidet sich mitunter dasselbe Salz aus (vgl. oben, γ, 2). DEXTER. — 2. Durch Behandeln von b) mit absol. A. von 18°. ADIE, METZL. — 3. Bei der Einw. von rauchender H_2SO_4 auf Antimonoxychlorid (vgl. c, α). PÉLIGOT. — Nach 1) weißes, kristallinisches Pulver, ADIE, verzerrte Oktaeder mit gestreiften Flächen, DEXTER; nach 2) weißes Pulver, ADIE, nach 3) kleine, glänzende Kristalle. PÉLIGOT. — Das nach 1) dargestellte verliert bei 100° sämtliches W. und zersetzt sich beim Erhitzen auf ungefähr 250°. Das nach 2) bereitete nimmt beim Trocknen bei 100° um 2.2% seines Gewichtes ab und ist dann wasserfrei. ADIE. — Wird von k. W. kaum zersetzt leicht von h. W.; löst sich allmählich in verd. h. HCl. ADIE.

	ber. METZL.	PÉLIGOT. nach 3)	ADIE. nach 2)	METZL. nach 2)
Sb_2O_3	64.27	64.3		64.16
SO_3	35.73	35.0	35.11	35.46
$Sb_2O_3,2SO_3$	100.00	99.3		99.62

		Adie. nach 1)				Adie. nach 1)	
Sb_2O_3	57.37	55.35		Sb_2O_3	61.7	62.16	
$2SO_3$	31.87	31.28	(Mittel)	$2SO_3$	34.3	35.31	(Mittel)
$3H_2O$	10.76	10.71	(Mittel)	H_2O	4.0	3.99	
$Sb_2O_3,2SO_3,3H_2O$	100.00	97.34		$Sb_2O_3,2SO_3,H_2O$	100.0	101.46	

Statt der Formel $Sb_2O_3,2SO_3,3H_2O$ kann auch die Formel $Sb_2O_3,2SO_3,4H_2O$ in Betracht kommen, welcher erfordert: 55.39 % Sb_2O_3, 30.69 % SO_3, 13.93 % H_2O. Adie.

b) *Neutrales Sulfat.* — $Sb_2(SO_4)_3$. (*Antimonsulfat.*) — (Sb : S = 2 : 3). — 1. Scheidet sich aus h. Lsgg. von Sb_2O_3 in konz. H_2SO_4 beim Erkalten kristallinisch aus. Dexter, Schultz-Sellack (*Ber.* **4**, (1871) 13), Hensgen, Adie. Mit Xylol auszuwaschen, da es sonst H_2SO_4 enthält. Metzl. Auch aus der Lsg. von Sb_2O_3 in einer Schwefelsäure von der Zus. H_2SO_4,H_2O kristallisiert b) aus; aus verdünnteren SS. scheiden sich basische Salze aus (vgl. a, δ), ε), ζ)) Adie. Oder man erhitzt Sb_2O_3 bzw. SbOCl mit H_2SO_4 und destilliert deren Ueberschuß vorsichtig ab. Dexter. — Das weiße Pulver, das man durch Einw. von konz. H_2SO_4 auf Sb erhält, scheint gleichfalls b) zu sein; löst man es in konz. H_2SO_4, so kristallisiert beim Erkalten b) aus. Brandes. — 2. Man erhitzt Sb_2S_3 mit überschüss. konz. H_2SO_4, bis keine Nebel von H_2SO_4 mehr beim Umrühren entweichen. Hensgen. — Die Ueberführung von Sb_2S_3 durch konz. H_2SO_4 in Sulfat gelingt erst bei 300°, wobei das entstehende Sulfat noch durch basisches Salz und durch S verunreinigt ist. Nimmt man aber die Behandlung des Sb_2S_3 mit H_2SO_4 bei Gegenwart von Alkali- oder Magnesiumsulfat vor, so vollzieht sich die Ueberführung, selbst bei Benutzung von verd. H_2SO_4, bereits bei 130° sehr glatt, wobei der S als SO_2 entweicht: $Sb_2S_3 + 12H_2SO_4 = Sb_2(SO_4)_3 + 12SO_2 + 12H_2O$. Man erhält so allerdings das $Sb_2(SO_4)_3$ in Gestalt eines Doppelsulfates. Auch kann man statt des Sb_2S_3 allgemein sulfidische Sb-Erze anwenden. Metzl (*D. R.-P.* 161776 (1904); *C.-B.* **1905**, II, 660; auch *Z. anorg. Chem.* **48**, (1906) 153). — Nach 1) lange, dünne, vierseitige Prismen mit Zuspitzungsflächen, Dexter, kleine, glänzende Nädelchen, Brandes, Hensgen, lange, Schultz-Sellack, seidenglänzende Nadeln, Metzl, Schultz-Sellack. Das nach 1) durch Verdampfen bis zur Trockne erhaltene Salz bildet eine zerreibliche, kristallinische Masse, Dexter; nach 2) kristallinisches Pulver. Hensgen. D.[4] 3.6246. Metzl. — Beständig an trockener Luft, Schultz-Sellack, Hensgen; an feuchter Luft zerfließen die Kristalle rasch, Adie, Hensgen, verlieren an feuchter Luft den Glanz und zerfließen unter Aufnahme von 2.5 Mol. (3 Mol., Hensgen (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **4**, 401; *J. B.* **1885**, 552)) Wasser. Metzl. Von dem aufgenommenen W. gibt das Salz über H_2SO_4 nur einen Teil wieder ab. Hensgen. Aus der zerflossenen M. scheiden sich nach einiger Zeit Kristalle aus. W. verbindet sich unter Entw. von Wärme mit dem Salz zu einer festen M., welche durch weiteren Zusatz von W. gelöst wird; diese Lsg. erstarrt im Vakuum über H_2SO_4 zu einer körnig kristallinischen Masse. Hensgen. Kaltes W. in größerer Menge verwandelt in a, γ), Hensgen, bei zwölfstündigem Stehen mit der zehnfachen Menge W. von 10° entsteht a, δ), bei halbstündigem Kochen mit der 40fachen Menge W. und 24stündigem Stehen in der Ruhe bildet sich a, α); dabei geht kein Sb in Lsg. Metzl. Heißes W. zersetzt vollständig, Brandes, Hensgen; führt in a, β) über, Adie; zersetzt nur vollständig bei gleichzeitiger Zugabe von Na_2CO_3, Metzl. — Absol. A. verwandelt in a, ζ). Adie. — Entwickelt bei Glühen SO_2 und O, Gay Lussac, SO_3, Schultz-Sellack, SO_2, O und SO_3, Bussy; zuweilen sublimiert dabei Sb_2O_3, Buchholz; verliert bei allmählichem Erhitzen langsam das SO_3 vollständig

und oxydiert sich dabei, so daß der Rückstand Sb_2O_3 neben Sb_2O_4 enthält. METZL. — Liefert beim Glühen im H-Strom ein Gemenge von Sb, Sb_2O_3 und Sb_2S_3, ARFVEDSON (*Pogg.* **1**, (1824) 74). — Trockener HCl wird unter Erwärmung bis zum Schmelzen absorbiert; auf 1 Mol. Sulfat werden 5.2 Mol. HCl aufgenommen. Nach dem Erkalten wird die ganze M. fest, vielleicht infolge von B. eines Chlorosulfates. HENSGEN. — Gibt mit Alkalisulfaten Doppelsalze der Zus. $R_2SO_4,Sb_2(SO_4)_3$; Zusatz von K_2SO_4 vermehrt daher die Löslichkeit in H_2SO_4. METZL.

	Ber. nach METZL.	BRANDES nach 1)	DEXTER nach 1)	ADIE nach 1)	SCHULTZ-SELLACK. nach 1)	HENSGEN nach 2) (Mittel).	METZL nach 1) (Mittel).
Sb_2O_3	54.53	56.4	53.58		52.33	54.3	54.20
$3SO_3$	45.47	43.2	46.00	46.98	46.71	45.3	45.71
$Sb_2O_3,3SO_3$	100.00	99.6	99.58		99.04	99.6	99.91

c) *Saure Sulfate.* α) $Sb_2O_3,4SO_3$. — (Sb : S = 1 : 2.) — Scheidet sich aus der Lsg. von Sb_2O_3 in rauchender H_2SO_4 in kleinen, glänzenden, körnigen Kristallen aus, welche durch W. leicht zers. werden. SCHULTZ-SELLACK (*Ber.* **4**, (1871) 112). Bringt man Sb_2O_3 in eine der Zus. $2H_2SO_4,SO_3$ entsprechende, anhydridhaltige S., so ballt es sich zu einem harten Kuchen zusammen, der sich beim Erwärmen löst. Feine Nadeln, welche sich an feuchter Luft rasch zersetzen. ADIE. — PÉLIGOT erhielt dies Salz durch Einw. von konz. H_2SO_4 auf Antimonoxychlorid.

	Ber.	SCHULTZ-SELLACK.	PÉLIGOT.	SCHULTZ-SELLACK.	ADIE.
Sb_2O_3	47.37		44.3	47.44	
$4SO_3$	52.63		53.1	53.08	53.70
$Sb_2O_3,4SO_3$	100.00		97.4	100.52	

β) $Sb_2O_3,8SO_3$. — (Sb : S = 1 : 8.) — Beim Erhitzen von Sb_2O_3 mit SO_3 im geschlossenen Rohr entstehen Körper, mit wechselndem Gehalt an SO_3, je nach der Temp.: bei 120° bildet sich ein Sulfat mit 55.87 bis 61.55 % SO_3, bei 160° ein solches mit 73.55 und bei 180° ein solches mit 74.58 % SO_3; ber. für $Sb_2O_3,8SO_3$: 86.99 %; für $Sb_2O_3,9SO_3$: 71.46 %; für $Sb_2O_3,10SO_3$: 73.56. Da das Arsensulfat mit dem Max. an SO_3 acht Mol. desselben enthält (vgl. S. 485), so nimmt ADIE eine entsprechende Zus. auch für das Antimonsulfat als wahrscheinlichste an. — Wird durch W. zers. ADIE.

III. Antimon, Schwefel und Stickstoff. — *Uebersicht.* A. Ammoniumsulfantimonite, S. 727. — B. Ammoniumsulfantimonat, S. 728. — C. $(NH_4)_2SO_4,Sb_2(SO_4)_3$, S. 729.

A. *Ammoniumsulfantimonite.* a) $(NH_4)_3SbS_3$. (*Ammoniumorthosulfantimonit*). — Man fällt die bei der Darst. 2) von NH_4SbS_2 entstehende Lsg. mit Alkohol. — Weißes, kristallinisches Pulver; lösl. in W., leicht veränderlich an der Luft unter Verlust von $(NH_4)_2S$. Durch Säuren unter Abscheidung von Sb_2S_3 zersetzbar. Unbeständiger als die Orthosulfantimonite der Alkalimetalle. Gef. Verhältn. $NH_4 : S = 3.10 : 3.09$. POUGET (*Compt. rend.* **126**, (1898) 1145; *Ann. Chim. Phys.* [7] **18**, (1899) 532).

b) $NH_4SbS_2,2H_2O$. (*Ammoniummetasulfantimonit*). — 1. Man übergießt grob gekörnten Antimonit mit frisch bereitetem $(NH_4)_2S$. Schon nach einigen Minuten scheiden sich kleine, gelbe Kristalle aus, die sich mit der Zeit vergrößern. Nach zwölf Stunden entfernt man die Antimonitstücke, sodann schnell die auf diesen sitzenden Kristalle, wäscht sie mit W., dann mit A. und Ae. und trocknet sie zwischen Papier. STANEK (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 118). — 2. Man übergießt 1 Mol. Sb_2S_3 mit einer konz. Lsg. von 3 Mol. $(NH_4)_2S$, wobei nur teilweise Lsg. eintritt und eine voluminöse, grünlich gelbe Kristallmasse entsteht. POUGET (*Compt. rend.* **126**, (1896) 1145; *Ann. Chim. Phys.* [7] **18**, (1899) 532). — Dünne, gelbe, vierseitige, violett fluoreszierende Nadeln oder Blättchen. Wird an der Luft bald braunrot. Unl. in W., verliert schon bei schwachem Erwärmen einen Teil des $(NH_4)_2S$ und die Gesamtmenge des W., wobei es rot wird und

seine Form nicht verändert. Erleidet bei 105° einen Gewichtsverlust von 22.13 % und geht in $(NH_4)_2Sb_4S_7$ (vgl. unter c) über (ber. 22.26). Wird durch SS. unter Abscheidung von Sb_2S_3 und Entw. von H_2S zersetzt. STANEK (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 118); auch POUGET.

		STANEK.	
NH_4	7.6	7.22	7.56
Sb	50.4	50.89	50.63
S	26.9	27.82	27.37
H_2O	15.1	14.07	14.44 (Diff.)
$NH_4SbS_2,2H_2O$	100.0	100.00	100.00

c) $(NH_4)_2Sb_4S_7$. — 1. Durch Erwärmen von $(NH_4)SbS_2$ auf 105°. STANEK, POUGET (*Compt. rend.* **126**, (1898) 1144). — 2. Man erhitzt gefälltes, rotes Sb_2S_3 oder gepulverten Antimonit mit farblosem $(NH_4)_2S$ im zugeschmolzenen Rohr auf 150°. — 3. Beim Erhitzen von $(NH_4)_3SbS_4$ mit Sb_2S_5 im zugeschmolzenen Rohr nach: $2(NH_4)_3SbS_4 + Sb_2S_5 = (NH_4)_2Sb_4S_7 + 2(NH_4)_2S_3$. STANEK. — 4. Nach Methode 2) der Darst. von NH_4SbS_2, wenn man in der Hitze operiert oder wenn man eine $(NH_4)_2S$-Lsg. benutzt, welche weniger als 0.15 Mol. im Liter enthält. POUGET. — Nach 2) mikroskopische Nadeln, gemischt mit Gruppen von 5 mm langen Nadeln. — An der Luft vollkommen beständig, wird selbst bei 200° noch nicht zersetzt; bei stärkerem Erhitzen zerfällt es in Sb_2S_3 und $(NH_4)_2S$. — Selbst in sd. W. unl., verhält sich gegen SS. wie NH_4SbS_2. STANEK.

Durch Einw. von überschüss. $(NH_4)HS$ auf Sb_2S_3 und Fällen mit A. erhielt KOHL (*N. Br. Arch.* **17**, 267) blaßgelbe Rhomboeder. Dieselben bräunen sich an der Luft unter Abgabe von $(NH_4)_2S$. Beim Erhitzen in einer Retorte verflüchtigen sich S und $(NH_4)_2S$, während schwarzes Sb_2S_3 zurückbleibt. Löst sich in k., luftfreiem W. farblos, während es von w. sogleich zers. wird. SS. fällen aus der Lsg. Sb_2S_3. KOHL hält das Salz für ein Sulfantimonit, nach STANEK ist es aber ein Sulfantimonat.

			STANEK.	
		POUGET.	Aus amorphen Sb_2S_3.	Aus Antimonit.
NH_4	4.86	4.12	4.44	4.46
Sb	64.87	65.20	64.12	65.20
S	30.27	28.75	30.20	30.45
$(NH_4)_2Sb_4S_7$	100.00	98.07	98.76	100.11

B. *Ammoniumsulfantimonat.* — Bildet sich beim Behandeln von überschüss. Sb_2S_5 mit $(NH_4)HS$ in der Siedehitze. Die gelbe Lsg. zers. sich beim Versuche, sie zu konzentrieren, auch in Destillationsgefäßen, unter Verlust von $(NH_4)_2S$. Durch Zusatz von A. entsteht ein orangeroter Nd., von dem es unbestimmt ist, ob er aus Sb_2S_5 oder einer NH_4-Verb. besteht. Durch Zers. eines Teils der Lsg. mit HCl wurden auf 1.066 Sb_2S_5 1.017 NH_4Cl erhalten, also $Sb : NH_4 = 1 : 3.8$. Ist auch in der Lsg. von Sb_2S_5 in wss. NH_3 (S. 719) enthalten. RAMMELSBERG (*Pogg.* **52**, (1841) 213).

$(NH_4)_3SbS_4$. *α*) *Wasserfrei.* — Man läßt auf ein Gemisch von grob gekörntem Antimonit und Schwefelblumen einige Tage rotes Ammoniumpolysulfid einwirken und überschichtet die Lsg. dann vorsichtig mit Alkohol. Die sich an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten allmählich ausscheidenden, bis zwei cm großen, sattgelben Prismen sind noch unrein und müssen aus siedendem farblosen $(NH_4)_2S$ umkristallisiert werden. — Schwach glänzende, gelbliche, fast weiße, undurchsichtige, kleine Kristalle, die sich nach Entfernen der Mutterlauge schnell zersetzen und braun werden. Ll. in W.; auch die Lsg. zersetzt sich an der Luft bald unter Abscheidung brauner Flocken. Verd. SS. geben Sb_2S_5 und H_2S. Beim Glühen in CO_2 entweicht $(NH_4)_2S$ und S und es hinterbleibt Sb_2S_3. STANEK (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 121).

		STANEK.			
NH_4	17.88	17.22	17.65	17.49	18.01
Sb	39.74	38.91	39.00	38.40	39.26
S	42.38	43.56	42.31	42.11	42.28
$(NH_4)_3SbS_4$	100.00	99.69	98.96	98.00	99.55

β) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Farbloses $(NH_4)_2S$ wird mit Sb_2S_5 gesättigt, die Lsg. mit dem gleichen Vol. von farblosem $(NH_4)_2S$ verdünnt und so lange mit A. versetzt, bis eine kleine Trübung bestehen bleibt. Das Filtrat hiervon wird vorsichtig mit A. überschichtet, worauf alsbald Abscheidung farbloser, büschelförmiger Aggregate von nadelförmigen Kristallen beginnt. STANEK.

			STANEK.	
NH_4	14.47	14.24	15.08	14.31
Sb	32.09	32.56	31.21	32.36
S	34.21	33.18	34.21	33.25
H_2O	19.23	20.02	19.28	20.08 (Diff.)
$(NH_4)_3SbS_4,H_2O$	100.00	100.00	99.78	100.00

C. $(NH_4)_2SO_4,Sb_2(SO_4)_3$. — Wie das analoge K-Salz (S. 790) unter Verwendung von 15 g H_2SO_4, 5 bis 6 g $(NH_4)_2SO_4$ und 5 bis 6 g Sb_2O_3. GUTMANN (*Arch. Pharm.* **236**, (1898) 477). Nach METZL (*Z. anorg. Chem.* **48**, (1906) 146) ist es entgegen den Angaben von GUTMANN nicht nötig, diese Mengenverhältnisse genau innezuhalten. — Große, fettglänzende, irisierende Blätter, GUTMANN; D.[4] 3.0948, METZL. Wird von W. langsamer angegriffen, als das K- und Na-Salz, GUTMANN, verhält sich gegen W. und absol. A. wie ein Gemisch der Komponenten. METZL.

		GUTMANN.			METZL (Mittel) a)	b)
NH_4	5.44		$(NH_4)_2O$	7.90	7.55	
Sb	36.37	36.5	Sb_2O_3	43.61	43.56	43.37
SO_4	58.19	58.3	SO_3	48.49	48.72	49.25
$(NH_4)_2SO_4,Sb_2(SO_4)_3$	100.00			100.00	99.83	

a) bei Anwendung ungefähr ber. Mengen; b) bei Ueberschuß von $(NH_4)_2SO_4$.

Antimon und Selen.

I. Antimonselenide. A. *Allgemeines.* — Die beiden Elemente vereinigen sich beim Erhitzen leicht unter, zuweilen bedeutender, Wärmeentw. zu einer bleigrauen, metallischen, in der Glühhitze schmelzbaren M. von kristallinischem Bruch und spießiger Struktur. BERZELIUS, HOFACKER (*Ann.* **107**, (1858) 6). Die Vereinigung kann in jedem Verhältnis vor sich gehen, PÉLABON (*J. de Chim. Phys.* **2**, 321; *C.-B.* **1904**, II, 823; *Compt. rend.* **142**, (1906) 207), ohne daß sich in der geschmolzenen M. Schichtenbildung zeigt. Die Erstarrungskurve zeigt Maxima bei der Zus. Sb_2Se_3, vielleicht auch bei der Zus. Sb_2Se_7, PÉLABON, ferner bei den Zuss. Sb_3Se_4, Sb_4Se_5 und SbSe. CHRÉTIEN (*Compt. rend.* **142**, (1906) 1339, 1412); daß diese letzteren von PÉLABON nicht beobachtet wurden, liegt nach CHRÉTIEN an der ungenügenden Anzahl der von PÉLABON angestellten Versuche. Erstarrungskurve vgl. bei CHRÉTIEN.

B. SbSe. — Schmp. 542°. Wird bei Rotglut im H-Strom äußerst langsam reduziert; 1 g verlor so behandelt während einer Stunde nur 0.3 %. CHRÉTIEN.

C. Sb_4Se_5. — Man reduziert Sb_2Se_3 bei Rotglut im H-Strom. Sobald dasselbe soviel Se verloren hat, daß die Zus. der Formel Sb_4Se_5 entspricht, verläuft die Reduktion sehr viel langsamer. Während der Verlust vorher 8.3 % pro Stunde betrug, sinkt er nunmehr auf 1.3 % pro Stunde. — Metallisch aussehende M., die in einem inerten Gasstrom bei 850° unverändert destilliert werden kann. Schmp. ca. 590°. CHRÉTIEN.

D. Sb_3Se_4. — Bildet sich bei der Darst. von B., jedoch stets nur in sehr geringer Menge. Sublimiert dabei in sehr schönen, dünnen Nadeln von metallischem Glanz. Schmp. ca. 605°. CHRÉTIEN.

E. Sb_2Se_3. *Antimontriselenid.* — 1. Durch Zusammenschmelzen von Sb und Se, vgl. bei A. Bildet alsdann eine bleigraue, metallisch aussehende M., die sich bei der Darst. bei Luftzutritt mit einer glasigen Schlacke bedeckt. BERZELIUS, HOFACKER. — 2. Wird durch H_2Se aus einer Lsg. von Kaliumantimonyltartrat gefällt. — Sammetschwarzes Pulver, das beim Erhitzen auf 140° plötzlich grau wird und zusammensintert. UELSMANN (*Ann.* **116**, (1860) 124). Schmilzt in der Glühhitze, UELSMANN, bei 605°, PÉLABON, bei 611°, CHRÉTIEN, zu einer schwarzen Fl., welche zu einer grauen kristallinischen M. erstarrt. Löst sich in h. Kalilauge mit braungelber Farbe. UELSMANN. Ueber Reduktion durch Wasserstoff vgl. bei B.

		UELSMANN.	
2Sb	50.42		
3Se	49.58	49.06	49.22
Sb_2Se_3	100.00		

F. Sb_2Se_5. *Antimonpentaselenid.* — Durch Fällen einer Lsg. von Na_3SbSe_4 mit h. HCl. Durch die Einw. der Luft wird ein Teil des hierbei entstehenden H_2Se zersetzt und Se mengt sich dem Selenid bei. — Braunes Pulver, das beim Erhitzen unter Abgabe von Se grau und kristallinisch wird. Wird im H-Strom nur schwierig reduziert. Lösl. in wss. KOH. HOFACKER. — Bildet mit Metallseleniden Selenosalze, vgl. bei $Na_3SbSe_4,9H_2O$.

		HOFACKER.
2Sb	37.5	34.5
5Se	62.5	63.4
Sb_2Se_5	100.0	97.9

G. Sb_2Se_7. — Vgl. bei A).

II. Antimon, Selen und Sauerstoff. A. *Antimonoxyselenid.* — Sb_2O_3 und Sb_2Se_3 schmelzen leicht zu einer bräunlichgelben, durchscheinenden, glasartigen, dem Spießglanzglas (S. 722) ähnlichen M. zusammen. BERZELIUS.

B. *Antimonselenite.* a) $Sb_2O_3,2SeO_2,0.5H_2O$. (Vielleicht $SeO_3Sb.O.SbSeO_3,0.5H_2O$). — Bildet sich bei Einw. von SeO_2 auf Sb_2O_3. Weißes glänzendes Pulver; u. Mk. wohlausgebildete Kristalle. NILSON (*Bull. soc. chim.* [2] **23**, (1875) 499).

		NILSON.
Sb_2O_3	55.83	55.81
SeO_2	42.45	42.26
H_2O	1.72	1.68
$Sb_2O_3,2SeO_2,0.5H_2O$	100.00	99.75

b) $Sb_2O_3,4SeO_2$. — Entsteht aus a) durch Einw. von überschüss. SeO_2. Mikroskopische Prismen. NILSON.

		NILSON.
Sb_2O_3	39.68	41.12
SeO_2	60.32	59.75
$Sb_2O_3,4SeO_2$	100.00	100.87

C. *Antimonselenat.* — Man erhitzt eine Lsg. von Sb in h. H_2SeO_4 bis zur Vertreibung des Ueberschusses der letzteren. Weiße, kristallinische M., u. Mk. sehr kleine Prismen. Wird durch sd. W. nicht zers.; ist darin unl. In h. H_2SeO_4 lösl., ohne daß damit ein saures Salz entsteht. Andere SS. lösen nur wenig. CAMERON u. MACALLAN (*Proc. Roy. Soc.* **46**, 33; *J. B.* **1889**, 391).

III. Antimon, Selen und Schwefel. — A. Sb_2S_2Se. — Wird aus Lsgg. von Sb-Salzen durch eine Lsg. von SSe_2 in KOH gefällt. v. GERICHTEN (*Ber.* **7**, (1874) 30).

B. $Sb_2S_8Se_2$. — Wird aus der Lsg. von $Na_3SbS_3Se,9H_2O$ durch Säuren gefällt. Rötlich braunes Pulver. Wird durch Erhitzen im H-Strom reduziert. HOFACKER.

Sulfoselenoantimonite und -antimonate sind bisher nur vom K (vgl. S. 791) und Na dargestellt worden.

	Hofacker. gefund. Prozente.
2Sb	48
3S	19
2Se	32.5
$Sb_2S_3Se_2$	99.5

Antimon und Fluor.

I. Antimonfluoride und Oxyfluoride. — *Uebersicht:* A. $SbFl_3$, Antimontrifluorid, S. 731. — B. $SbFl_3,4HFl$(?), S. 733. — C. $SbFl_4$(?), S. 733. — D. $SbFl_5$, Antimonpentafluorid, S. 733. — E. $SbFl_3,5SbFl_5$, S. 734. — F. $SbFl_3,2SbFl_5$, S. 734. G. Weitere Doppelfluoride(?), S. 734. — H. Antimonoxyfluoride, S. 735.

A. $SbFl_3$. *Antimontrifluorid.* a) *Bildung.* — Kristallisiert beim Verdunsten einer Lsg. von Sb_2O_3 in HFl. Berzelius (*Pogg.* **1**, (1824) 34); Flückiger (*Pogg.* **87**, (1852) 249; *Ann.* **84**, (1851) 248); Guntz (*Ann. Chim. Phys.* [6] **3**, (1884) 47). Sb löst sich nicht in HFl; auch durch Destillation von Sb oder Sb_2O_3 mit $CaFl_2$ und H_2SO_4 läßt sich nicht $SbFl_3$ darstellen. Flückiger. — 2. Bei der Destillation von $HgFl_2$ mit gepulvertem Antimon. Dumas (*Ann. Chim. Phys.* [2] **31**, (1826) 435). — Bildungswärme: Sb (fest) + 3Fl (gasförm.) = $SbFl_3$ (fest) + 144.3 Kal. Lösungswärme von rhombischem Sb_2O_3 in HFl 19 Kal., von oktaëdrischem 20.2 Kal. für 1 Mol. Sb_2O_3. Guntz (*Ann. Chim. Phys.* [6] **3**, (1884) 47); Ostwald (*Allgem. Chem.* II, 166).

b) *Eigenschaften.* — Nach 1) durch langsame Verdunstung bei 70 bis 90° farblose, durchsichtige, tafelförmige, rhombische Kristalle, meist Kombinationen von Prisma und Pyramide; bei rascher Verdunstung weniger große Prismen, bei sehr rascher kleine Schüppchen. Flückiger. Nach 2) feste, schneeweiße Masse. Dumas. — $D^{20.9}$. 4.379. Ruff u. Plato (*Ber.* **37**, (1904) 680). — Raucht nicht an der Luft. Flückiger. Verflüchtigt sich beim Erhitzen leichter als H_2SO_4, Dumas; läßt sich in Pt-Gefäßen leicht sublimieren, Swarts (*Bull. Acad. Belg.* [3] **24**, (1892) 310); Sdp. 292 + 8°, Carnelley (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 275). Bei Luftzutritt erst bei höherer Temp. nicht ohne teilweise Zers. flüchtig; der Rückstand besteht aus Sb_2O_3. Flückiger. — Ll. in W.; die Lsg. kann ohne Zers. verd. werden. Berzelius. Lösungswärme für $SbFl_3$ in $58H_2O$ = —1.16 Kal.; für $SbFl_3$ + $407H_2O$ = —2.0 Kal. Guntz (*Ann. Chim. Phys.* [6] **3**, 49; *J. B.* **1884**, 217). — Verdampft man die wss. Lsg. ohne Zusatz von HFl, so scheidet sich ein Oxyfluorid des Sb^{III} aus, das in HCl und HFl lösl. ist. Flückiger. Sehr hygroskopisch, zerfließt daher sehr schnell an der Luft, wobei teilweise Zers. stattfindet; die zerflossene M. löst sich nicht mehr klar in W. — Schmeckt scharf sauer, später styptisch. Flückiger. — Mit HFl entsteht vielleicht eine Verb. (vgl. B); mit $SbFl_5$ vereinigt es sich zu Doppelverbb. (vgl. D, E u. F). Mit $SbCl_5$ entsteht $SbCl_3Fl_2$ (vgl. S. 759). Bildet in wss. Lsg. mit 1 Mol. Br eine farblose Fl.; in festem Zustande absorbiert es das Br langsamer, es scheiden sich im Laufe einiger Monate Kristalle von $SbBr_3$ aus; ebenso verhält sich Cl. — $SiHCl_3$ reagiert bei geringem Erwärmen im wesentlichen nach: $3SiHCl_3 + 4SbFl_3 = 3SiFl_4 + 2Sb + 2SbCl_3 + 3HCl$. Ruff u. Albert (*Ber.* **38**, (1905) 53). — Auf CCl_4 reagiert ein Gemenge gleicher Mol. $SbFl_3$ und Br, sowie ein solches von $SbFl_3$ und $SbCl_5$ unter B. von $CFlCl_3$; $SbFl_3$ allein bewirkt diese Rk. nicht, so daß man annehmen muß, daß in den intermediär entstehenden Körpern $SbFl_3Br_2$ bzw. $SbFl_5$ (auch $SbCl_3Fl_2$, vgl. oben) die Fl-Atome beweglicher sind als im $SbFl_3$. — $CHCl_3$ reagiert mit einem Gemenge von gleichen Mol. $SbFl_3$ und Br unter B. von $CHFlCl_2$ neben $SbCl_3$ und wenig $SbBr_3$; $CHClBr_2$ gibt mit demselben Gemenge

CHFlClBr. SWARTS (*Bull. Acad. Belg.* [3] **24**, 309, 474 u. **26**, 102; *Ber.* **25**, (1892) Ref. 291 u. 781). — $AuCl_3$ wird durch wss. Lsg. von $SbFl_3$ auch bei Ggw. eines großen Ueberschusses von HCl reduziert. FLÜCKIGER (vgl. dagegen Einw. von $SbCl_3$, S. 684).

c) *Doppelverbindungen.* α) *Mit Fluoriden.* — Außer den oben erwähnten Doppelverbb. mit HFl und $SbFl_5$ existieren solche mit Alkalifluoriden, in denen sich $SbFl_3$ zu Metallfluorid wie 4:1, 3:1, 2:1, 7:4, 1:1, 1:2 und 1:3 verhält. Sie bilden sich aus der wss. Lsg. der Komponenten oder aus einer fluorwasserstoffsauren Lsg. von Sb_2O_3 und dem betr. Karbonat in ber. Mengen beim Verdampfen. Bei Anwendung vom K und NH_4 bilden sich, wenn die für $3RFl,SbFl_3$ berechneten Mengen zusammengebracht werden, die Salze $2KFl,SbFl_3$ resp. $2NH_4Fl,SbFl_3$. FLÜCKIGER (*Pogg.* **87**, (1852) 254). Salze von der Form $RFl,4SbFl_3$ scheiden sich aus einer Lsg. von Sb_2O_3 in einer solchen des betr. sekundären Phosphats in überschüss. HFl beim Verdunsten aus, nach: $R_2HPO_4 + 26HFl + 4Sb_2O_3 = 2(RFl,4SbFl_3) + 12H_2O + H_3PO_4$. v. RAAD u. HAUSER (*D. R.-P.* 50381 (1888); *Ber.* **23**, (1890) Ref. 125). Eine technische Darst. dieser Verbb. durch Einw. von H_2SO_4 auf ein Gemenge von Sb_2S_3, $CaFl_2$ und Alkalinitrat vgl. FRÖHLICH (*D. R.-P.* 53618 (1890); *Ber.* **24**, (1891) 170 Ref.). — Die übrigen Formen sind nur beim Cs bekannt, vgl. daselbst. — Die Salze besitzen gutes Kristallisationsvermögen, sind frei von Kristallw. und farblos. In trockenem Zustande sind sie ziemlich luftbeständig. In W. lösen sie sich leicht und ohne Trübung. Die Lsg. kann beliebig verd. werden; sie reagiert stark sauer und greift Glas heftig an. Beim Abdampfen der Lsg. erhält man die Salze wieder. Reibt man die Salze mit Na zusammen, so findet Zers. unter schwacher Detonation statt. Wickelt man eine Probe in ein Na-Blättchen ein, so erfolgt durch einen Schlag mit dem Hammer eine heftige Explosion; die Zers. ist indessen unvollständig. — Zn und Sn fällen aus der wss. Lsg. Sb, jedoch nicht vollständig. — Die konz. Lsg. des Salzes $2NH_4Fl,SbFl_3$ wird von den Salzen des Li, der Erdalkalimetalle (auch durch $CaSO_4$), des Al, Fe^{III}, Co, Ni, Mn^{II}, Pb, Hg^{II}, sowie durch $SnCl_4$ gefällt; sie wird nicht verändert von den Salzen des Fe^{II}, Zn, Cd, Cu und Sn^{II}. H_2PtCl_6 fällt aus der Lsg. der K- und NH_4-Salze $(NH_4)_2PtCl_6$ bzw. K_2PtCl_6. Ag- und Mercurosalze werden zuerst weiß gefällt, dann aber tritt, namentlich beim Erwärmen, Reduktion ein. $AuCl_3$ wird sofort reduziert. Die Salze des Strychnins, Morphins, Chinins und Cinchonins rufen keine Ndd. hervor; Tannin bewirkt Fällung. FLÜCKIGER.

β) *Mit Alkalichloriden oder -sulfaten.* — Die Doppelsalze mit Alkalichloriden besitzen die Formel $RCl,SbFl_3$, in den Doppelsalzen mit Sulfaten ist das Verhältnis $R_2SO_4 : SbFl_3 = 1:1, 3:4$ oder 1:2. Man stellt sie dar durch Zusammenbringen der Komponenten in ber. Menge, DE HAËN (*D. R.-P.* 45222 (1887) u. 45224 (1887); *Ber.* **21**, (1888) Ref. 901); HASSLACHER (*D. R.-P.* 57615 (1890); *Ber.* **25**, (1892) Ref. 231). Die Doppelsalze mit Ssulfaten erhält man auch durch Lösen von basischem Antimonsulfat in dem betreffenden Fluorid, HASSLACHER, oder durch Einw. von Alkalisulfat auf $SbFl_3$ bei Ggw. von HCl, TH. MAYER (*D. R.-P.* 76168 (1892); *Ber.* **27**, (1894) Ref. 922), oder nach dem oben (bei α) angegebenen Verfahren von FRÖHLICH. Schließlich gewinnt man sie auch durch Eintragen eines Doppelfluorides, z. B. eines NH_4-Doppelfluorides, in eine Lsg. von überschüss. $NaHSO_4$, die noch freie S. enthält, worauf man nach dem Lösen und Eindampfen kristallisieren läßt. v. RAAD (*D. R.-P.* 85626 (1894); *Ber.* **29**, (1896) Ref. 321). — Die Salze kristallisieren meist gut, sind frei von Kristallw., nicht hygroskopisch und luftbeständig. Die wss. Lsg. reagiert stark sauer und greift Glas an. — Sie sollen als Ersatz des Brechweinsteins in der Färberei dienen.

γ) *Mit Alkalioxalaten.* — Man setzt zu einer Lsg. von $H_2C_2O_4$ in HFl im Mol.-Verhältnis 1:3 die zur B. der gewünschten Verb. erforderliche Menge Sb_2O_3 und Alkali oder NH_3; oder man setzt die Alkalien zu den entsprechenden Mischungen der fertigen Lsgg. von Alkalioxalat, bzw. Antimonyloxalat und $SbFl_3$. Die Salze haben die Zus.:

$R_2C_2O_4,SbFl_3$ — $R(SbO)C_2O_4,SbFl_3$
$R_3(SbO)(C_2O_4)_2,(SbFl_3)_2$ — $R_5(SbO)(C_2O_4)_3,(SbFl_3)_3$
$R_7(SbO)(C_2O_4)_4,(SbFl_3)_4$ — $R_9(SbO)(C_2O_4)_5,(SbFl_3)_5$ usw.

FROELICH (*D. R.-P.* 86668 (1894); *Ber.* **29**, (1896) Ref. 447; *C.-B.* **1896**, II, 413). Diese Klasse von Salzen hat für die Färberei den Vorzug, daß nicht HFl, sondern $H_2C_2O_4$ frei gemacht wird und daher das Sb_2O_3 rascher und vollständig an die tannierte Faser abgegeben wird. FROELICH.

	ber. GUNTZ.	FLÜCKIGER.	GUNTZ.		
Sb	68.15	68.38	67.92	67.97	67.81
3Fl	31.85		31.55	31.30	
$SbFl_3$	100.00				

B. $SbFl_3,4HFl$(?) — Bei tagelang wiederholtem Eindampfen einer Lsg. von Sb_2O_5 in konz. HFl unter stets erneutem Zusatze von HFl. Hierbei entweicht wahrscheinlich Fl(?) Sehr zerfließliche und veränderliche Kristalle, verlieren bei gewöhnlicher Temp. langsam, bei 130° rasch HFl. Ließ sich nicht einwandfrei analysieren. REDENZ (*Arch. Pharm.* **236**, (1898) 265).

C. $SbFl_4$(?) — Ist ll. und verbindet sich mit Alkalifluoriden zu nicht näher untersuchten Doppelverbb. BERZELIUS (*Pogg.* **1**, (1824) 34, 200). FLÜCKIGER bezweifelt seine Existenz.

D. $SbFl_5$. *Antimonpentafluorid.* a) *Wasserfrei.* — BERZELIUS hat zuerst gezeigt, daß $SbFl_5$ und seiner Doppelsalze existieren, FLÜCKIGER bezweifelte dies später. — 1. Eine Lsg. von H_3SbO_4 in HFl verdunstet im Vakuum zu einer gummiartigen M.; erhitzt man diese, so zersetzt sie sich unter Abscheidung eines Oxyfluorides. MARIGNAC (*Ann.* **145**, (1868) 239). — 2. Gepulvertes Sb entzündet sich in einer Atmosphäre von Fl und verbrennt mit leuchtender Flamme zu einem festen, farblosen Fluorid. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 247). — 3. Man verfährt wie bei Darst. 1) von $SbFl_5,2SbFl_3$ (vgl. unter F), kocht jedoch so lange, bis kein HCl mehr entweicht, was nach ca. drei Tagen der Fall ist. Destilliert man dann HFl ab, so steigt der Sdp. rasch auf 155°, bei welcher Temp. nur $SbFl_5$ übergeht. — Farblose, dicke ölige Fl., welche in der Kälte erstarrt, die Haut stark ätzt, organische Substanzen, wie z. B. Paraffin löst, Cu und Pb dagegen nur wenig angreift und in reinem und trockenem Zustande auch mit Glas nicht reagiert, wohl aber bei gelindem Erwärmen oder geringem Gehalt an HFl. Löst sich in W. unter heftigem Zischen und bildet eine klare Lsg., welche nach Uebersättigung mit $NaHCO_3$ J nicht entfärbt. Aeußerst hygroskopisch; bildet mit der Luftfeuchtigkeit das Hydrat $SbFl_5,2H_2O$ (vgl. bei b). Sdp. 155°. $D.^{22.7}$ 2.993. RUFF u. PLATO (*Ber.* **37**, (1904) 678).

Bildet eine Reihe von Doppelverbb. mit Fluoriden und Chloriden. Frisch gefälltes Antimonsäurehydrat löst sich reichlich in NH_4Fl-Lsg.; doch scheidet sich aus der Lsg. kein kristallinisches Salz aus. v. HELMOLT (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 151). Setzt man Alkalihydroxyd oder NH_3 zu der sauren Lsg. von $SbFl_5$, oder löst man die betreffenden Antimonate in HFl, so erhält man beim Konzentrieren kristallinische Doppelsalze der Zus. $RFl,SbFl_5$ und $2RFl,SbFl_5$. Diese sind ll. in W. und an der Luft zerfließlich. Getrocknet lassen sie sich aufbewahren. Aus der wss. Lsg. entweicht HFl; durch wiederholtes Eindampfen werden sie in Oxyfluoriddoppelsalze verwandelt. Die wss. Lsg. wird weder durch H_2S, noch durch SS. noch durch Alkalihydroxyde oder -karbonate zersetzt, wenigstens nicht sogleich. 24-stündiges Einleiten von H_2S bewirkt noch keine Trübung; erst am zweiten Tage beginnt ein schwacher Nd. sich abzuscheiden. Man kennt bis jetzt nur Alkalidoppelsalze, beim Zn und Cu entstehen Syrupe, MARIGNAC; Salze mit organischen

Basen sind gleichfalls darstellbar, aber sehr unbeständig. REDENZ (*Arch. Pharm.* **236**, (1898) 267). — Auch ein basisches Doppelfluorid, $CsFl,SbFl_4OH$ ist bekannt. — Doppelsalze mit *Chloriden* organischer Basen entstehen, wenn man die Basen mit HCl schwach ansäuert und mit $SbFl_5$ verdunstet. In ihnen verhält sich meistens Base:$SbFl_5$ = 1:1, doch sind auch solche vom Verhältnis 5:2 und 7:3 bekannt. Vgl. dieselben S. 777. REDENZ.

		RUFF u. PLATO.
Sb	44.2	45.0
Fl	55.8	55.2
$SbFl_5$	100.0	100.2

b) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Entsteht aus $SbFl_5$ bei Zutritt der Luftfeuchtigkeit. RUFF u. PLATO.

		RUFF u. PLATO.
Sb	39.1	39.1
Fl	47.1	47.1
H_2O	14.3	13.8
$SbFl_5,2H_2O$	100.5	100.0

Im Orig. vielleicht ber. und gef. vertauscht?

E. $SbFl_5,5SbFl_3$. — Wird erhalten nach Darst. 2) von $SbFl_5,2SbFl_3$ (F.), jedoch bei Anwendung eines Ueberschusses von $SbFl_3$. Bei 319° destilliert das überschüssige $SbFl_3$ ab, worauf der Sdp. sofort auf 378° (korr. 384°) ansteigt. Es destilliert eine farblose Fl., welche bei Erkalten sofort erstarrt. RUFF u. PLATO.

		RUFF u. PLATO.
Sb	65.4	65.1
Fl	34.6	35.1
$SbFl_5,5SbFl_3$	100.0	100.2

Enthielt 79.5 $SbFl_3$; ber. 80.4.

F. $SbFl_5,2SbFl_3$. — 1. Apparatur der Darst. wie bei $TiFl_4$ (Bd. III, 1.). Man läßt eine Mischung von wasserfreier HFl mit der Hälfte der ber. Menge von frisch mit Cl gesättigtem $SbCl_5$ bei 25 bis 30° sieden unter Anwendung eines mit Eis gut gekühlten Rückflußkühlers, welcher oben durch ein mit $CaCl_2$ gefülltes Kupferrohr vor Eintritt von Feuchtigkeit geschützt ist. Während der ersten acht Stunden findet lebhafte HCl-Entw. statt, die später nachläßt. Destilliert man nun das Reaktionsprod., so geht bis ca. 90° zuerst HCl und HFl über, worauf der Kolben eine schwach gelbliche Fl. enthält, die beim Erkalten erstarrt und ca. 1 Mol. $SbCl_5$ auf 2 Mol. $SbFl_5$ enthält. Diese Mischung entwickelt über 90° lebhaft Cl, wobei sich $SbCl_5$ vollständig in $SbCl_3$ verwandelt, von 125 bis 225° destilliert ein Gemisch von $SbCl_3$, $SbCl_5$ und $SbFl_5$, worauf der Sdp. sprungweise auf 384° (korr. 390°) steigt, bei welcher Temp. die Hauptmenge des Reaktionsprod. von der Zus. $SbFl_5,2SbFl_3$ übergeht. — 2. Aus geeigneten Mischungen von $SbFl_5$ und $SbFl_3$: destilliert man z. B. eine Mischung von 9 g $SbFl_3$ und 13 g $SbFl_5$, so gehen bei 155 bis 160° 5 g $SbFl_5$ über, worauf der Sdp. rasch auf 390° (korr.) ansteigt. — Dem $SbFl_3$ ähnliche, farblose, durchscheinend kristallinische M.; hygroskopisch, ohne Rückstand ll. in Wasser. Bei Ggw. geringer Feuchtigkeitsmengen nicht unzersetzt destillierbar; dabei wächst der Gehalt an $SbFl_3$, während das $SbFl_5$ z. T. zu Sb_2O_5, resp. Sb_2O_4 zersetzt wird, die sich im Rückstande finden. Sdp. 390° (korr.). $D.^{21}$ 4.188. Ein Vergleich mit den DD. der Komponenten zeigt erhebliche Kontraktion bei der Bildung. Zerfällt wenig über demSdp. wieder in die Komponenten, denn die Dampfdichtebestimmung im S-Dampf zeigt Mol.-Gew. 188 oder 192.3, ber. auf $^1/_3$ Sb_3Fl_{11} 189.7. — Enthielt 62.8 $SbFl_3$; ber. 62.2. RUFF u. PLATO (*Ber.* **37**, (1904) 367).

G. *Weitere Doppelfluoride* (?) — Vielleicht existieren noch die Verbb. $SbFl_5,3SbFl_3$ und $SbFl_5,4SbFl_3$, doch ließ sich ihre Existenz nicht mit Sicherhei[illegible] ...ie

Sdpp. sehr nahe zusammenliegen. Kristallmassen von der Zus. $SbFl_5,3SbFl_3$ sind besonders klar und durchscheinend. Ruff u. Plato.

		Ruff u. Plato.
Sb	64.34	64.39
Fl	35.66	35.8
$SbFl_5,3SbFl_3$	100.00	100.19

H. *Antimonoxyfluoride.* — Es sind nur solche des dreiwertigen Sb bekannt (vom $SbOFl_3$ kennt man ein Na-Doppelsalz, vgl. bei Sb und Na). — Ein Oxyfluorid scheidet sich als weißes Pulver aus beim Abdampfen einer Lsg. von $SbFl_3$ in W. ohne Zusatz von HFl. Ein anderes Oxyfluorid bildete sich bei dem Versuch, $SbFl_3$ zwischen Filtrierpapier zu trocknen; die erhaltenen Kristalle, welche an der Luft nicht mehr zerflossen, enthielten 75.12 bis 75.66 % Sb und 15.09 % Fl; ber. für die Formel $Sb_8O_7Fl_{10}$: 75,99 % Sb, 15.14 % Fl. Derselbe Körper scheint auch bei Einw. von HFl auf überschüss. Sb_2O_3 zu entstehen. Flückiger.

II. Antimon, Fluor und Stickstoff. A. *Ammoniumfluorid-Antimontrifluorid.* a) $2NH_4Fl,SbFl_3$. — 1. Kristallisiert aus einer Lsg. von 1 Mol. Sb_2O_3 und 3 Mol. Ammoniumkarbonat in überschüss. HFl beim Verdampfen. Flückiger (*Pogg.* **87**, (1852) 262). — 2. Scheidet sich aus einer durch Kochen und längeres Erhitzen auf dem Wasserbade bereiteten Lsg. von Sb_2O_3 in NH_4Fl aus. von Helmolt (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 141). — Nach 1) farblose Täfelchen oder Prismen des rhombischen Systems, mit einem ebenen Winkel von c. 88°. Flückiger. Nach 2) stark glänzende, mikroskopische Kristallblättchen. v. Helmolt. Nicht schmelzbar; bei langsamem Erhitzen sublimiert ein Teil, während etwas Sb_2O_3 zurückbleibt, bei raschem Erhitzen verflüchtigt es sich vollständig, aber nicht ohne Zers. Verliert bei 140° noch kein NH_3. — Bei längerem Liegen an der Luft scheint es eine Veränderung zu erleiden; es löst sich alsdann nur teilweise in W., vollständig aber auf Zusatz von HFl. An feuchter Luft zieht es etwas W. an. 1 T. löst sich in 0.9 T. W. unter beträchtlicher Temp.-Erniedrigung. Die Lsg. reagiert sauer, greift Glas an und wird von A. und Ae. in Flocken gefällt. — H_2SO_4 zersetzt unter Aufbrausen und starker Erhitzung. — Läßt sich nicht in Glasgefäßen aufbewahren. Flückiger. Vgl. auch S. 732.

	ber. v. Helmolt	Flückiger nach 1.	v. Helmolt nach 2.
NH_4	14.66		14.41
Sb	48.69	48.10	48.38
Fl	36.65		36.87
$2NH_4Fl,SbFl_3$	100.00		99.66

b) $NH_4Fl,4SbFl_3$. — Bildung vgl. S. 732. — Farblose, wohlausgebildete Kristalle. Trocken luftbeständig. 3 T. lösen sich in 2 T. W. Tannin gibt eine starke Fällung. v. Raad u. Hauser.

B. *Ammoniumfluorid-Antimonpentafluorid.* a) $NH_4Fl,SbFl_5$. — Bildung vgl. S. 733. — Kleine, hexagonale Prismen, die durch ein Rhomboeder von etwa 84° begrenzt sind. Etwas zerfließlich. Marignac (*Ann.* **145**, (1868) 239).

			Marignac.
NH_4	18	7.09	7.61
Sb	122	48.03	48.80
6Fl	114	44.88	43.62
$NH_4Fl,SbFl_5$	254	100.00	100.03

b) $2NH_4Fl,SbFl_5,0.5H_2O$. — Scheidet sich aus einer mit überschüss. NH_4Fl versetzten Lsg. von a) aus. Rhombisch; a : b : c = 0.9827 : 1 : 1.142. Beobachtete Formen b{010}, m{110}, c{001}, o{111} selten. Rechtwinklige Tafeln mit vorherrschendem b. $(110):(1\bar{1}0)$ = *89°0'; $(11\bar{1}):(110)$ = *31°35'; $(11\bar{1}):(1\bar{1}1)$ = 73°19'. Marignac (*Bibl. univ.* 28, (1867) 13); Groth (*Chem. Kryst.* I, 575). — Etwas zerfließlich. Marignac.

			Marignac.	
$4NH_4$	72	12.00	11.70	40.83
2Sb	244	40.67	40.60	
14Fl	266	44.33	43.13	
H_2O	18	3.00	3.07	3.10
$2NH_4Fl,SbFl_5,0.5H_2O$	600	100.00		

III. Antimon, Fluor und Schwefel. A. *Ammoniumsulfat-Antimontrifluorid.* a) $(NH_4)_2SO_4,2SbFl_3$. — Darst. nach Mayer, vgl. S. 732. Alaunähnliche Oktaeder. Sll. in Wasser. Mayer.

b) $1.5(NH_4)_2SO_4,2SbFl_3$. — Darst. nach Hasslacher, vgl. S. 732. — Große Kristalle von 3 bis 4 cm Durchmesser. Hexagonal rhomboedrisch. a : b = 1 : 0.4413. Kombination von r{100} vorherrschen mit m{10$\bar{1}$}, n{2$\bar{1}\bar{1}$} und c{111}. (100) : (010) = *46°18'; (100) : (111) = 27°0'; (100) : (2$\bar{1}\bar{1}$) = 76°53'. Deutlich spaltbar nach n und m. Fock (*Z. Kryst.* **19**, (1891) 454).

c) $(NH_4)_2SO_4,SbFl_3$. — Darst. vgl. S. 732. — Große, farblose, prismatische Kristalle des rhombischen Systems. a : b : c = 0.6245 : 1 : 0.5008. Kombination von m{110} vorherrschend mit r{102}, d{302}, o{121}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *63°58'; (102) : ($\bar{1}$02) = *43°32'; (102) : (302) = 28°24'; (121) : ($\bar{1}$21) = 76°0'; (121) : (12$\bar{1}$) = 75°52'; (110) : (121) = 41°48'. Deutlich spaltbar nach b. Ebene der opt. Achsen c. Fock. — 1 T. W. löst bei 24° 1.4 T., in der Siedehitze 15 T. des Salzes. De Haën.

Antimon und Chlor.

Uebersicht: I. Antimonchloride und Antimonchlorwasserstoffsäuren, S. 736. — II. Antimonoxychloride, S. 750. — III. Antimon, Chlor und Stickstoff, S. 754. — IV. Antimon, Chlor und Schwefel, S. 757. — V. Antimon, Chlor und Selen, S. 758. — VI. Antimon, Chlor und Fluor, S. 759.

I. Antimonchloride und Antimonchlorwasserstoffsäuren. *Uebersicht:* A. $SbCl_3$, Antimontrichlorid, S. 736. — B. $SbCl_4$, Antimontetrachlorid, S. 743. — C. $SbCl_5$, Antimonpentachlorid (vgl. Uebersicht daselbst), S. 743. — D. $SbCl_5,5HCl,10H_2O$ (?), S. 750.

A. $SbCl_3$. Antimontrichlorid. — *Spiessglanzbutter, Butyrum Antimonii, Causticum antimoniale.* a) *Geschichtliches.* — Wurde von Basilius Valentinus zuerst dargestellt; er erhielt es durch Destillation von Sb_2S_3 mit $HgCl_2$, mit NaCl und Thon, oder mit HCl und nannte es Butyrum Antimonii. Seine Annahme, daß es Hg-haltig sei, wurde von Glauber (1648) als unrichtig erwiesen. Basilius Valentinus beobachtete auch bereits, daß $SbCl_3$ durch W. zers. wird; Paracelsus hielt das entstehende Oxychlorid für ein Hg-Präparat und nannte es *Mercurius vitae;* Victor Algarotus in Verona führte es zu Ende des 16. Jahrhunderts als *pulvis angelicus* in die Medizin ein. H. Kopp.

b) *Bildung.* α) *Aus Antimon.* — 1. Durch Einw. von HCl bei Luftzutritt langsam und in geringer Menge, leichter auf Zusatz von sehr wenig HNO_3. — 2. Bei Einw. von PCl_3, $HClSO_3$, SO_2Cl_2, $SOCl_2$, $S_2O_5Cl_2$; die Einzelheiten vgl. bei Sb, S. 660. — 3. Beim Erhitzen mit gewissen Metallchloriden, so mit $MgCl_2$, L'Hote (*Compt. rend.* **98**, 1491; *J. B.* **1884**, 1700); mit $AuCl_3$ oder $FeCl_3$ in chlorwasserstoffsaurer Lsg., vgl. S. 661, durch Destillieren von 3 T. Sb mit 8 T. $HgCl_2$ bei möglichst niedriger Temp. Basilius Valentinus, oder durch Destillieren von 1 T. Sb mit 3 T. AgCl. Malouin. — β) *Aus Sb_2O_3.* — 1. Beim Erhitzen im Cl-Strom (vgl. S. 681). — 2. Beim Erhitzen mit PCl_3, S_2Cl_2, $SiCl_4$ (vgl. S. 681). — 3. Aus der Lsg. in HCl. Glauber; Robiquet (*Ann. Chim. Phys.* **4**, (1817) 165; *Schw.* **19**, (1817) 189). — γ) *Aus Sb_2O_5.* — 1. Durch Erhitzen im Cl-Strom, vgl. S. 689. — 2. Bei der Destillation einer Lsg. von Sb_2O_5 in HCl geht ganz zuletzt etwas $SbCl_3$ über. Rose (*Pogg.* **105**, (1858) 571). — 3. Durch Einw. von PCl_3, S_2Cl_2, $SiCl_4$, vgl. S. 689. — δ) *Aus SbH_3.* — Durch Einw. von Cl sowie in geringer Menge durch Einw. von PCl_5, vgl. S. 673. — ε) *Aus Sb_2S_3.* — 1. Durch Einw. von Cl in der Wärme, wobei sich gleichzeitig SCl_2 bildet; $SbCl_5$ entsteht hierbei nicht. Aus dem entstehenden braunen Destillat läßt sich das flüchtigere Schwefelchlorid durch Erwärmen vertreiben. H. Rose (*Pogg.* **3**,

(1824) 445); auch S. 708. Mitscherlich; vgl. auch bei $SbCl_5,SCl_4$, S. 757. — 2. Durch Einw. von HCl, in gasförm. Zustand oder in wss. Lsg. (S. 708 ff.), bzw. durch Destillation mit NaCl und H_2SO_4, Glauber u. Becher, Rolfink (*Crell. chem. J.* 6, 76). — 3. Durch Behandlung mit $SOCl_2$, vgl. S. 709. — 4. Durch Erhitzen mit NH_4Cl, (S. 707), mit $HgCl_2$, Basilius Valentinus, mit $FeCl_3$ (S. 707). — ζ) *Aus Sb_2S_5.* — Durch Erhitzen mit konz. HCl (S. 719). — η) *Aus Antimonsulfat.* — Durch Destillation mit NaCl. — ϑ) *Aus $SbCl_5$.* Durch Erhitzen mit Sb.

c) *Darstellung.* — 1. Man läßt Cl auf überschüssiges Sb einwirken, indem man es durch eine etwa 70 cm lange Röhre leitet, welche schräg auf einem Kolben angebracht ist; der Cl-Strom soll von oben nach unten streichen. Das sich im Kolben ansammelnde Gemisch von $SbCl_3$ und $SbCl_5$ wird zur Zers. des letzteren mit Sb-Pulver erwärmt und schließlich das $SbCl_3$ destilliert. Hensgen (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **10**, 301; *C.-B.* **1891**, I, 859), wo auch der Apparat abgebildet ist. Einen ähnlichen Apparat hatte A. W. Hofmann (*Ann.* **115**, (1860) 267) bereits zur Darst. von $SbCl_5$ beschrieben. — 2. Man vertreibt aus einer chlorwasserstoffsauren Lsg. von $SbCl_3$ durch mäßiges Erhitzen zunächst die HCl, worauf der Rückstand butterartig erstarrt; diesen destilliert man bei gesteigerter Temp. Eine geeignete Lsg. von $SbCl_3$ wird dargestellt durch Erhitzen von 1 T. Sb_2S_3 mit 3 T. konz. HCl, Glauber, Liebig, ev. unter allmählichem Zusatz von wenig HNO_3 (auf 1 T. Sb_2S_3 etwa 0.7 T. HNO_3, D. 1.17), Göbel (*Br. Arch.* 2, 216); Brandes (*Repert.* **11**, 289); Geiger u. Reimann (*Mag. Pharm.* **17**, 126); oder durch Lösen von Sb_2O_3 oder von SbOCl in HCl, Glauber; oder durch Behandlung von 1 T. Sb mit 4 T. HCl und allmählichem Zusatz von 1 T. HNO_3 in mäßiger Wärme; das Sb muß hierbei im Ueberschuß sein. Robiquet. Vgl. auch S. 660. — 3. Man destilliert Antimonsulfat mit NaCl. Das Sulfat erhält man durch Abdampfen von Sb, Sb_2O_3 oder Sb_2S_3 mit konz. H_2SO_4 zur Trockne. Berzelius.

d) *Reinigung bzw. Reindarstellung.* — Bei der Darst. aus As-haltigem Sb_2S_3 durch Einw. von HCl bleibt das As als As_2S_3 ungelöst zurück, wenn nicht zur vollständigen Zers. des Sb_2S_3 erhitzt wird; sollte dennoch etwas $AsCl_3$ gebildet werden, so verflüchtigt sich dies mit den HCl-Dämpfen. — $PbCl_2$ bleibt bei der Destillation im Rückstand. — $FeCl_3$, das teilweise mitdestilliert, beseitigt man durch Erhitzen mit Sb. — Eine reine Lsg. von $SbCl_3$ erhält man durch Lösen von Oxychlorid in HCl. — Schöne Kristalle bilden sich beim Abkühlen einer h. Lsg. von $SbCl_3$ in CS_2, Cooke (*Proc. Am. Acad.* **13**, 38, 60 u. 72; *J. B.* **1877**, 284), in SCl_2, H. Rose, bei der Sublimation im CO_2-Strome, sowie beim Abgießen des geschmolzenen vom teilweise erstarrten. Cooke. Der Apparat zur Sublimation ist abgebildet: *C.-B.* **1891**, I, 958. — Nach Cooke enthält $SbCl_3$, welches auch nur kurze Zeit mit Luft in Berührung was, wegen des Feuchtigkeitsgehaltes derselben wahrscheinlich stets Oxychlorid, das durch Destillation nicht beseitigt werden kann. Er fand nämlich bei seinen zur At.-Gew. Best. dienenden Analysen des $SbCl_3$ im Mittel aus 16 Versuchen 46.620 % Cl; ber. (wenn Sb 119.6) 47.01 %. Entsprechend enthielten die an Oxychlorid reicheren Destillationsrückstände weniger Cl, nämlich 45.65 bis 46.26 %. Vgl. „Atomgew. des Sb", S. 662.

e) *Bildungswärme.* — Sb (fest) + 3Cl (gasförm.) = $SbCl_3$ (fest) + 91.39 Kal. J. Thomson (*Ber.* **16**, (1883) 39); Sb_2O_3 (fest) + 6HCl (gasf.) = $2SbCl_3$ (fest) + $3H_2O$ (fest) + 90.90 Kal. Guntz (*Ann. Chim. Phys.* [6] **3**, (1884) 53).

f) *Physikalische Eigenschaften.* — Farblose, durchsichtige, prismatische oder oktaederähnliche Kristalle des rhombischen Systems, oder farblose, durchscheinende, feste, kristallinische Masse; raucht schwach an der Luft. — Topsoe erhielt aus dem Schmelzfluß prismatische Kristalle der Kombination {101} und {011}. (101) : (0$\bar{1}$1) = $68\frac{1}{2}°$; (011) : (0$\bar{1}$1) = $65\frac{1}{2}°$. *Ber. Wien. Akad.* **66**, (1872) 42. Cooke fand für eine analoge Kombination etwas andere Winkel. Groth (*Chem. Krist.* I, 227). — $D.^{26}$ 3.064, Cooke, $D.^{20°}_{4°}$ 3.14, Cohen u. Strengers (*Z. physik. Chem.* **52**, (1905) 164). — Schmp. 72°, Capitaine (*J. prakt. Chem.* **18**, (1839) 449; *J. Pharm.* **25**, (1839) 516); 73.2° Kopp (*Ann.* **95**, (1855) 348); 72° Cooke; schmilzt zu einem farblosen oder gelblichen Oele von $D.^{73.2°}_{0°}$ 2.675. — T-

Schmp. läßt sich $SbCl_3$ zu einem groben Pulver zerreiben. COOKE. — Das Vol. bei verschiedenen Tempp. läßt sich ausdrücken durch die Formel $V = 1 + 0.0008054\,(t - 73.2) + 0.000001033\,(t - 73.2)^2$. KOPP (*Ann.* **95**, (1855) 348). — Sdp. 230°, CAPITAINE: 223°, korr. bei 748 mm, KOPP; 216°, COOKE: 221°, CARNELLEY u. WILLIAMS (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 281); 233° bei 760 mm, 143 bis 144° bei 70 mm, 102° bei 11 mm. ANSCHÜTZ u. EVANS (*Ber.* **19**, (1886) 1994; *Ann.* **253**, (1889) 101; **261**, (1891) 297). — Dampfdichte 7.8 MITSCHERLICH, 7.96 WORCESTER (*Proc. Am. Acad.* 1883; *Wied. Ann. Beibl.* **8**, (1884) 91; ber. für $SbCl_3$: 7.82. Die Mol.-Gew. Best. durch Verminderung der Dampftension der Lsg. in Ae. führte zu demselben Resultate, RAOULT (*Compt. rend.* **103**, 1125; *J. B.* **1886**, 114; *Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 371). Die Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung in $AsBr_3$ ergab die Molekulargröße $(SbCl_3)_2$. WALDEN (*Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 377); nach der gleichen Methode in Nitrobenzol erhielt WALDEN (*Z. physik. Chem.* **43**, (1903) 437) das Mol.-Gew. 256 anstatt 225.1. — Die spez. Wärme beträgt zwischen 33° und 0°: 0.110; zwischen 0° und —21°: 0.100; zwischen —21° und —77°: 0.102. PEBAL u. JAHN (*Pogg.* [2] **27**, (1886) 584). — Refraktionsindex für Na-Licht: 1.460, BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [5] **12**, (1877) 34); magnetische Rotation der konz. chlorwasserstoffsauren Lsg. 0.703.

Leitet schlecht die Elektrizität, BUFF (*Ann.* **105**, (1858) 145; *Ann. Chim. Phys.* [3] **59**, (1860) 122). Die Eigenleitfähigkeit beträgt bei 80° $\lambda = 0.000109$. WALDEN (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 219). Es vermag offenbar die Ionen $SbCl_2^{\cdot} \mid Cl'$ oder $SbCl^{\cdot\cdot} \mid Cl''_2$ oder $Sb^{\cdot\cdot\cdot} \mid Cl'''_3$ zu liefern. WALDEN.

Leitfähigkeit bei 25° in

CH_3OH	C_2H_5OH	$CH_3.CO.CH_3$	$CH_3.COOC_2H_5$	$CH_2Cl.CO_2C_2H_5$:
$\mu_{8.15} = 15.7$	$\mu_{8.1} = 4.2$	$\mu_{7.1} = 1.2$	$\mu_{10.9} = 0.01$	$\mu_{4.3} = 0.17$
$\mu_{1044} = 156.3$	$\mu_{260} = 29.4$	$\mu_{113} = 3.34$	$\mu_{21.8} = 0.019$	$\mu_{44.7} = 0.34$

$(CH_3.COH)_3$	$CH_3.CO.CH_2.CO_2C_2H_5$	$C_6H_5.COH$:
$\mu_{5.6} = 0.202$	$\mu_{0.75} = 0.03$	$\mu_{1.96} = 0.12$
$\mu_{61.2} = 0.53$	$\mu_{512} = 0.52$	$\mu_{524} = 2.62$

$C_6H_5.NO_2$	$C_6H_4(CH_3)^1(NO_2)^2$:
$\mu_{1.88} = 0.023$	$\mu_{3.4} = 0.06$
$\mu_{117} = 1.28$	$\mu_{34} = 0.39$

KAHLENBERG u. LINCOLN (*J. of phys. Chem.* **3**, (1899) 26); LINCOLN (*ibid.* 464; *C.-B.* **1899**, I, 810; II, 1011). — D.E. 5.4 bei 18°, 33.2 bei 75°. SCHLUNDT (*J. of Phys. Chem.* **5**, 503). — Ueber „hydrolytische" Spaltung in geschmolzenem Formamid, BRUNI u. MANUELLI (*Z. Elektrochem.* **11**, 554; *C.-B.* **1905**, II, 873). Löst viele organische, nur wenige anorganische Stoffe. — Die mol. Gefrierpunktsdepression ist 184; Xylol, Anthracen, Diphenylmethan, Acetophenon, Benzophenon haben darin normales Molekulargewicht, dagegen sind KCl und KBr darin ziemlich stark dissoziiert. TOLLOCZKO (*Z. physik. Chem.* **30**, (1899) 705); auch WALDEN (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 220). SnJ_4, SbJ_3 und AsJ_3 zeigen bei der kryoskopischen Mol.-Gew.-Best. in $SbCl_3$ ein Mol.-Gew., das hinter dem halben normalen Mol. zurückbleibt. As_2O_3 gibt mit der Konz. ansteigende Werte von 107 bei 0.46 % As_2O_3 bis 238 bei 3.01 % As_2O_3. Diese Verhältnisse sind entweder durch chemische Rkk. oder durch die Elektrolytnatur des $SbCl_3$ bedingt. BECKMANN (*Z. anorg. Chem.* **51**, (1906) 111).

Ll. in h. CS_2, COOKE, SCl_2, ROSE, in absol. Alkohol, SCHNEIDER, SCHÄFFER, COOKE; in $CHCl_3$, SABANEJEFF (*Z. Chem.* **7**, (1871) 204), unl. in CCl_4, SWARTS, etwas in flüss. $(CN)_2$, CENTNERSWER (*Ber. russ. Phys. Ges.* **33**, (1901) 545; *Bull. soc. chim.* [3] **28**, (1901) 405). Ll. in Aceton. Die unter Abkühlung hergestellte Lsg. ist anfänglich gelb und wird später schwarz. Bei 18°

gesättigt besitzt sie D. 2.216 und enthält 1 g $SbCl_3$ in 0.186 g Aceton. NAUMANN (*Ber.* **37**, (1904) 4332). — Wirkt sehr ätzend.

g) *Chemisches Verhalten.* α) *Gegen H und O.* — Läßt sich im H-Strom ohne Zers. destillieren. COOKE. — Nimmt sowohl in festem Zustande (vgl. oben, Reindarstellung), als auch in wss. Lsg. in wenigen Minuten O aus der Luft auf. Man erhält durch Zusatz von KJ Ausscheidung von J, doch ist es unbekannt, welche Oxydationsprodd. hierbei entstehen. COOKE (*Am. J. sci.* (*Sill*) [3] **19**, 464; *Chem. N.* **44**, 221; *J. B.* **1880**, 334; **1881**, 280); vgl. auch S. 737.

β) *Gegen H_2O bei Ggw. und Abwesenheit von HCl.* — Zieht aus der Luft ziemlich rasch Feuchtigkeit an und zerfließt zu einer trüben Flüssigkeit 1 T. $SbCl_3$ nimmt aus der Luft in 70 Tagen 1.1 T. W. auf, dann nichts mehr; dabei zerfließt es zuerst und trübt sich hierauf. BRANDES (*Schw.* **51**, (1827) 437). Nach H. ROSE zerfließt es ohne Trübung nur, falls es HCl enthält. Es löst sich in wenig W. ohne Zers. und kristallisiert über H_2SO_4 aus dieser Lsg., sowie aus einer solchen, die durch weiteren Zusatz von W. bereits getrübt ist, wieder unverändert aus, R. WEBER (*Pogg.* **125**, (1865) 87). Ein Mol. $SbCl_3$ löst sich klar in $1^1/_2$ bis 2 Mol. H_2O, SABANEJEW (*Zeitschr. Chem.* **7**, (1871) 204). Behandelt man 1 Mol. $SbCl_3$ mit mehr als 2 Mol. H_2O, so wird es unter Abscheidung von Oxychloriden (vgl. unten), deren Natur von der Temp. und Menge des W. abhängig ist, zersetzt. Fügt man HCl zu der trüben Fl., so wird sie klar, auf Zusatz von W. trübt sie sich wieder, u. s. f. BAUDRIMONT (*Compt. rend.* **42**, (1856) 863; *J. prakt. Chem.* **69**, (1856) 252). In der bei der Zers. des Chlorids mit W. entstehenden, mehr oder weniger verd. Lsg. von HCl (früher *spiritus vitrioli philosophicus* genannt) löst sich ein Teil des $SbCl_3$ unverändert, und zwar wächst nach LE CHATELIER (*Compt. rend.* **100**, 737; **102**, 1388; *J. B.* **1885**, 112; **1886**, 22) die Menge der S. mit der des gelösten Chlorids ins Unbestimmte (vgl. dagegen unten). Da das Chlorid mit wenig W. das Oxychlorid $Sb_4O_4Cl_4$, mit mehr W. dasjenige $Sb_4O_5Cl_2$ gibt, so hat man, wenn A das Gewicht der freien Säure, S dasjenige des gelösten $SbCl_3$ bezeichnet, zu Anfang der Zers.: $A^{0.8} = k'S$, und zu Ende: $A^8 = k''S$. Eine Erhöhung der Temp. vermindert die Zers. des $SbCl_3$. Die folgende Tabelle gibt die Menge $SbCl_3$ und HCl in g an, welche 1000 g W. von 15° und 50° enthalten:

Wasser von 15°.

HCl	8.6	19.3	40.5	56	72.5	88	95	97.5	104	105
$SbCl_3$	0.11	0.18	0.36	2.10	9.9	34	111	319	590	850

Wasser von 50°.

HCl	3.65	32	40.2	56	68	77.2	84.5	88
$SbCl_3$	0.1	1	1.5	5.8	21.8	50.5	136.5	337

Die Flüssigkeiten wurden bei den Verss. mit W. von 15° drei Monate lang, bei denen mit W. von 50° eine Woche lang mit dem gebildeten Oxychlorid in Berührung gelassen. LE CHATELIER.

Löslichkeit von $SbCl_3$ in H_2O bei verschiedenen Tempp. nach VAN BEMMELEN, NOODT u. MEERBURG (*Z. anorg. Chem.* **33** (1903) 272):

Temp.	0	15	20	25	30	35	40	50	60	72
In 100 Mol. W. gelöst Mol. $SbCl_3$	47.9	64.9	72.8	78.6	84.9	91.6	108.8	152.5	360.4	∞
1 Mol. $SbCl_3$ lösl. in Mol. W.	2.09	1.53	1.37	1.27	1.18	1.09	0.92	0.65	0.28	0
100 T. $SbCl_3$ lösl. in T. W.	16.6	12.3	10.9	10.1	9.4	8.7	7.3	5.2	2.2	0

Die Löslichkeit wird durch eine stetige Kurve dargestellt. Ist die Lsg. mit der festen Phase $SbCl_3$ in Berührung, so kann sie erhitzt und wieder abgekühlt werden, ohne daß eine übersätt[illegible]
sich abscheidet. Es kristallisiert [illegible]
NOODT u. MEERBURG. Mit zunehm[illegible]

zur Verhinderung der Zers. notwendige Betrag an HCl, und wird von einer gewissen Grenze ab konstant. CAUSSE (*Compt. rend.* **113**, (1892) 1042). Die folgende Tabelle enthält die in 100 ccm wss. HCl von verschiedener Konz. sich lösenden Mengen Sb_2O_3. CAUSSE.

g HCl in 100 ccm.	g gelöstes Antimonoxyd.	g HCl gebunden.	g HCl frei.
5	0.28	0.21	4.79
10	2.13	1.62	8.38
15	5.53	4.85	10.15
20	13.00	9.93	10.07
25	18.77	14.26	10.74
30	24.30	18.47	11.53
35	30.80	23.42	11.57

Nach VAN BEMMELEN, NOODT u. MEERBURG (*Z. anorg. Chem.* **33**, (1903) 272) sind alle früheren Untersuchungen über das Gleichgewicht zwischen $SbCl_3$ und HCl, mit Ausnahme derjenigen von LE CHATELIER von beschränktem Werte, da sie ohne Rücksicht auf das Phasengesetz durchgeführt wurden. — VAN BEMMELEN, NOODT und MEERBURG untersuchten die

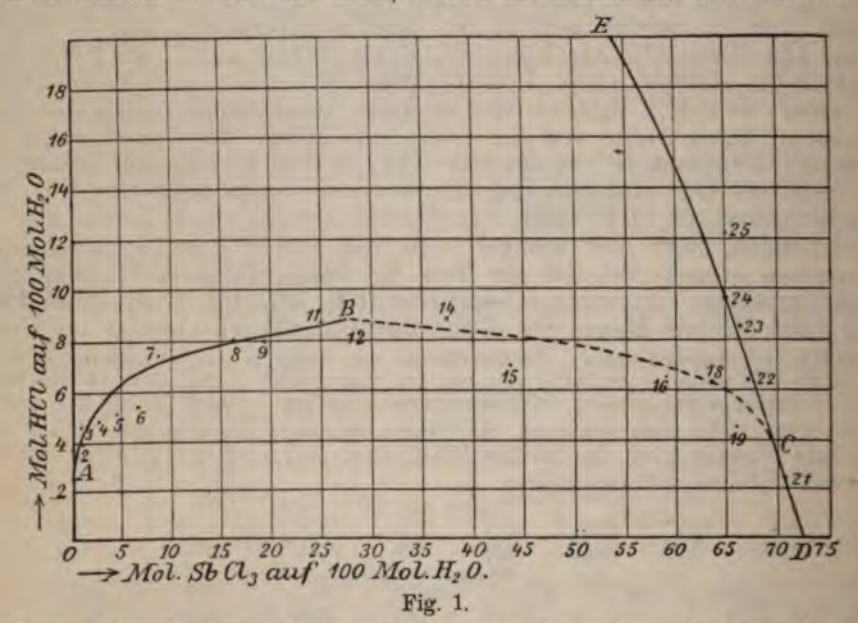


Fig. 1.

Isotherme des Systems ($SbCl_3$, HCl, H_2O) bei 20°. Dieselbe (Fig. 1) besteht aus vier Zweigen mit $SbCl_3$, $SbCl_3$,SbOCl, SbOCl und $Sb_4O_5Cl_2$ als festen Phasen. Sie besitzt drei Quadrupelpunkte und einen Tripelpunkt. OA ist die Kurve für $Sb_4O_5Cl_2$ als feste Phase, A ist ungefähr der Quadrupelpunkt, wo SbOCl als feste Phase auftritt. AB ist die Kurve für SbOCl als feste Phase. Von B aus fällt der Gehalt des Systems an HCl, welcher bis dahin gestiegen war, wiederum bis C, während der Gehalt an $SbCl_3$ noch wächst. Auf Kurve BC ist das Oxychlorid $SbCl_3$,SbOCl anwesend; dieselbe endet in dem Quadrupelpunkt C, in welchem festes $SbCl_3$ aufzutreten beginnt. Die Kurve DE ist schließlich die Sättigungskurve von $SbCl_3$ in verd. HCl. Der untere, labilere Teil zeigt Konzentrationen, welche allmählich in solche der Kurve BC übergehen, der obere Teil CE ist stabil. Wie man aus demselben sieht, nimmt die Löslichkeit des $SbCl_3$ mit steigendem Gehalt der Lsg. an HCl ab. VAN BEMMELEN, NOODT und MEERBURG. Daselbst auch Diskussion der Isothermen bei 15 und 50° von LE CHATELIER

(vgl. oben). Die im Original erhaltenen zahlreichen Zahlwerte können hier nicht angeführt werden, sind auch aus der Fig. wenigstens ungefähr ersichtlich.

Bei den folgenden Löslichkeitsangaben ist der Einfluß der Temp. nicht genügend berücksichtigt: $SbCl_3$ löst sich in einer HCl, welche 159 g HCl im Liter enthält, unverändert; verdünntere HCl verhindert die hydrolytische Spaltung nicht, in konzentrierterer löst sich Oxychlorid auf. DITTE (*Compt. rend.* **79**, 959; *J. B.* **1874**, 103). — Mit einer HCl, welche auf ein Mol. HCl 3.73 Mol. H_2O enthält, läßt sich $SbCl_3$ in jedem Verhältnis mischen; wird eine Lsg. von 5 T. $SbCl_3$ in 1 T. dieser S. abgekühlt, so erstarrt sie zu einem Additionsprod. von $SbCl_3$ und HCl, vgl. S. 742. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **10**, 133; *C.-B.* **1886**, 132). Nach BAUDRIMONT löst eine S., die 33 g HCl im Lit. enthält, $SbCl_3$ unzers.; Zusatz von nur wenig W. zu dieser Lsg. bewirkt Fällung.

Die hydrolytische Spaltung kann verhindert werden durch Ggw. von HCl, von Chloriden der Alkali- und Erdalkalimetalle und von Weinsäure. Eine neutrale Lsg. von $SbCl_3$ erhält man dadurch, daß man die chlorwasserstoffsaure Lsg. mit NaCl sättigt und dann die S. mit Na_2CO_3 neutralisiert. CAUSSE (*Compt. rend.* **113**, (1891) 1042). Ueber die Löslichkeit von $SbCl_3$ in mit NaCl gesättigter HCl vgl. CAUSSE. Aus der Lsg. scheidet sich nach einiger Zeit, an angekratztem Glase sofort, etwas Oxychlorid ab. WATSON (*Chem. N.* **58**, 297; *J. B.* **1888**, 66). — Ueber die technische Darst. solcher Lsgg. mit Hilfe von NaCl, KCl, NH_4Cl, $MgCl_2$ vgl. G. WATSON (*J. Soc. Chem. Ind.* **5**, 590); SANDERSON (*D. R.-P.* 54219, (1890); *Ber.* **24**, (1891) Ref. 340). — Unterwirft man die Lsg. von $SbCl_3$ in HCl der Destillation, so geht zuerst reine HCl über, später $SbCl_3$-haltige, und zum Schluß $SbCl_3$ allein. H. ROSE (*Pogg.* **105**, (1858) 570), SCHLEIER (*Inaug. Diss. Erlangen* **1892**). Durch Zusatz von $FeCl_2$ wird die Flüchtigkeit des $SbCl_3$ — im Gegensatz zum $AsCl_3$ — sehr vermindert. E. FISCHER (*Ann.* **208**, (1881) 189). Beim Durchleiten eines Stromes von HCl durch die h. verd. Lsg. wird kein $SbCl_3$ verflüchtigt. HUFSCHMIDT (*Ber.* **17**, (1884) 2245); GOOCH, BROWNING u. GRUENER (*Z. anal. Chem.* **32**, (1893) 473). — Bei der Elektrolyse der Lsg. von $SbCl_3$ in HCl entsteht das „explosive Antimon", vgl. S. 655. — Lösungswärme von Sb in konz. HCl rund 4 Kal. BERTHELOT. — Eine etwa 33%-ige Lsg. von $SbCl_3$, erhalten durch Einw. von HCl auf Sb_2S_3, war früher offizinell.

γ) *Gegen Stickstoffverbindungen.* — Gasförm. NH_3 gibt mit geschmolzenem $SbCl_3$ die Verbb. $SbCl_3,NH_3$ und $SbCl_3,2NH_3$; leitet man NH_3 in eine Lsg. von $SbCl_3$ in Aceton, so entsteht wahrscheinlich auch $SbCl_3,3NH_3$; vgl. S. 754. — NO ist ohne Einw. auf in $CHCl_3$ gelöstes $SbCl_3$. THOMAS. NO_2 liefert beim Einleiten in eine solche Lsg. eine Verb.; auf geschmolzenes $SbCl_3$ scheint es nicht einzuwirken, obwohl es sich darin mit roter Farbe löst. BESSON; THOMAS, vgl. S. 756. — Konz. HNO_3 oxydiert zu Antimonsäure, VOGEL (*Schw.* **21**, (1817) 70), vgl. besonders $H_3SbO_4,6H_2O$, S. 692. Destilliert man die mit HNO_3 versetzte, salzsaure Lsg., so gehen bis fast zuletzt nur HCl und HNO_3 über; dann verflüchtigt sich etwas $SbCl_5$ unter teilweiser Dissoziation. Im Rückstand bleibt Sb_2O_5. H. ROSE.

δ) *Gegen Schwefel und Schwefelverbindungen.* — Zerfällt beim Erhitzen mit der gleichen Menge S unter B. von grauem Sb_2S_3; die überdestillierende Fl. wurde nicht untersucht. VOGEL. Lsgg. von $SbCl_3$ in HCl verändern sich nicht beim Kochen mit Schwefel. VORTMANN u. PADBERG (*Ber.* **22**, (1889) 2644). — Die Einw. von H_2S auf dampfförmiges $SbCl_3$ vgl. S. 699, diejenige auf dasselbe in Lsg. von HCl S. 703 und 708, sowie bei Antimonsulfochloride, S. 757; in Acetonlsg. bewirkt H_2S keinen Nd. NAUMANN. — Konz. H_2SO_4 wirkt in der Kälte nicht ein; beim Erhitzen wird unter Entw. von HCl Antimonsulfat gebildet. VOGEL. Vgl. FRIEDRICH (*Monatsh.* **14**, (1893) 519). Destilliert man die mit H_2SO_4 versetzte Lsg. von $SbCl_3$ in HCl, so verflüchtigt sich zuerst HCl und dann $SbCl_3$; beginnt die H_2SO_4 sich zu verflüchtigen, so ist das Destillat frei von Sb, das als Sulfat zurückbleibt. Uebergießt man den Rückstand von neuem mit HCl und destilliert, so geht wieder etwas $SbCl_3$ über und es ist möglich, durch öftere Wiederholung des Verfahrens sämtliches Sb als $SbCl_3$ zu verflüchtigen. H. ROSE (*Pogg.* **105**, (1850) 570).

ε) *Gegen Halogene und deren Verbindungen.* — Fl verdrängt in heftiger Rk. das Chlor. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 257). — Cl vereinigt sich damit zu $SbCl_5$. LIEBIG. In Lsg. von Aceton gibt $SbCl_3$ mit HCl, Cl, Br und J dieselben Rkk. wie $BiCl_3$, vgl. dieses. NAUMANN (*Ber.* **37**, (1904) 4332). — Verhalten gegen HCl in wss. Lsg. vgl. oben. — HSO_3Cl löst bei gewöhnl. Temp. eine geringe Menge $SbCl_3$; erhitzt man im geschlossenen Rohr, so schmilzt das $SbCl_3$ ohne sich mit der S. zu vermischen; steigert man die Temp. so vermengen sich beide Flüssigkeiten, doch kristallisiert $SbCl_3$ beim Abkühlen unverändert wieder aus. CLAUSNITZER (*Ann.* **196**, (1879) 295).

ζ) *Gegen Verbindungen des P und C.* — Beim Einleiten von PH_3 in schmelzendes $SbCl_3$ scheidet sich ein schwarzer Körper aus, der, mit HCl und W. gewaschen, sich als aus P, Sb, Cl und O bestehend erwies; eine Analyse ergab: 76.86 % Sb, 12.85 % P, 3.45 % Cl, doch führen diese Zahlen nicht zu einer einfachen Formel. MAHN (*Jenaische Z.* **5**, (1869) 160). — Das Verhalten gegen SbH_3 vgl. S. 673. — PCl_5 verwandelt in $SbCl_5,PCl_5$, vgl. S. 769. — C_6H_6 liefert eine Verb. $3SbCl_3,C_6H_6$. ROSENHEIM u. STELLMANN (*Ber.* **34**, (1901) 3383). — Beim Erhitzen mit A. unter Druck bilden sich Oxychloride, vgl. diese. — Dimethylamin fällt einen weißen, im Ueberschuß lösl. Nd. VINCENT (*Z. anal. Chem.* **19**, (1880) 479). — Farbenrkk. mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, W. SMITH (*Ber.* **12**, (1879) 1420); mit Alkaloiden, SMITH (ebenda, 1422), GODEFFROY (*Z. anal. Chem.* **16**, (1877) 244).

η) *Gegen Metallverbindungen und Metalle.* — Mit KJ gibt die Lsg. in Aceton SbJ_3 und KCl; mit $AgNO_3$ entstehen AgCl und $Sb(NO_3)_3$. NAUMANN. Festes $SbCl_3$ wird beim Erhitzen mit KJ bei Abschluß von O und H leicht in SbJ_3 verwandelt. SNAPE (*Chem. N.* **74**, 27; *Ber.* **29**, (1896) Ref. 1101). — Ueber Doppelverbb. mit Metallhalogeniden vgl. unten. — Wird dampfförmiges $SbCl_3$ über Mg in Stücken geleitet, so geht dieses unter Erglühen in $MgCl_2$ über, während sich das Sb in Kügelchen und Kristallen an die Glaswände ansetzt. SEUBERT u. SCHMIDT. Die Einw. von Mg auf $SbCl_3$ in HCl-Lsg. vgl. S. 683 und 688. — MnO_2 und $KMnO_4$ oxydieren in Lsg. von HCl zu Antimonsäure. KESSLER (*Z. anal. Chem.* **18**, (1879) 1); vgl. auch S. 684. — Beim Erhitzen mit Bleiglanz im Rohr auf 160° bilden sich nicht weiter untersuchte, kristallinische Körper. LEVALLOIS (*Compt. rend.* **96**, 1666; *J. B.* **1883**, 394). — Auf Pb-haltigem Eisenkies, der längere Zeit (fünf Jahre) in einer verd. Lsg. von $SbCl_3$ verweilt hatte, hatten sich glänzende Nädelchen angesetzt, deren qualitative Analyse ergab, daß sie aus Sb_2O_3, Fe_2O_3 und PbO bestanden. MASINO (*Russ. Z. Pharm.* **28**, 757; *J. B.* **1889**, 4). — Dreht sich auf Hg einige Male herum, bis dieses mit einer Haut von Oxychlorid überzogen ist. JACQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* **66**, (1837) 123). Löst in der Hitze Sb_2O_3 und Sb_2S_3 zu Oxy- bzw. Sulfochloriden. Vgl. 750 und 757.

Ueber das Verhalten von $SbCl_3$ in Lsg. von HCl vgl. auch S. 683 f.

	ber. von COOKE.		J. DAVY.	GÖBEL.	ROSE.	DUMAS. Mittel v. 7 Best.	COOKE.
Sb	119.6	52.99	60.42	54.98			
3Cl	106.1	47.01	39.58	45.02	46.73	46.48	46.62
$SbCl_3$	225.7	100.00	100.00	100.00			

DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* [3] **55**, (1859) 175).

h) *Verbindungen.* — Verbb. mit W. sind nicht bekannt. Vgl. S. 739. — Mit NH_3, vgl. S. 754.

α) *Mit Chlorwasserstoffsäure.* — $2SbCl_3,HCl,2H_2O$. — Man leitet einen Strom von trockenem HCl bei gew. Temp. in eine bei 0° gesättigte Lsg. von $SbCl_3$, solange dasselbe noch absorbiert wird, und kühlt die Flüssigk. auf 0° ab, worauf sich der Körper in schönen Kristallen ausscheidet. — Schmp. 16°; gibt geschmolzen schon bei mäßiger Temp.-Erhöhung HCl ab. An der Luft zerfließlich. ENGEL (*Compt. rend.* **106**, 1797; *J. B.* **1888**, 639). — Bei möglichst niedriger Temp. geschmolzenes $SbCl_3$ absorbiert sein acht- bis zehnfaches Vol. HCl (etwa $^1/_{30}$ Mol.), welche beim Erstarren festgehalten wird; erhitzt man, so wird sie

größtenteils ausgetrieben, aber beim Erkalten wieder aufgenommen. — Kühlt man eine Mischung von 5 T. $SbCl_3$ und 1 T. HCl der Konz. $HCl,3.73\,H_2O$ unter 0° ab, so erstarrt sie zu einer kristallinischen M., welche an der Luft zerfließt. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **10**, 133; *C.-B.* **1886**, 132).

DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **22**, (1881) 557) führt eine Verb $SbCl_3,3HCl$ ohne weitere Angaben an.

		ENGEL.
Sb	45.67	45.81—45.90
Cl	47.28	46.2 —46.3
$H + H_2O$	7.05	
$2SbCl_3,HCl,2H_2O$	100.00	

β) Mit Metallchloriden. — Verbindet sich mit den Chloriden von NH_4, K, Rb, Cs, Na, Li, Ca, Ba, Mg, Be, nicht mit $AlCl_3$ zu Doppelsalzen, in denen Metallchlorid zu $SbCl_3$ in den molekularen Verhältnissen 1 : 2, 1 : 1, 3 : 2, 2 : 1, 23 : 10 bzw. 7 : 3 und 3 : 1 (?) stehen. Sie sind meist farblos, einzelne sind blaßgelb. Sie werden durch W. zersetzt. Einige lassen sich aus HCl umkristallisieren. Das Doppelsalz mit $CaCl_2$ zerfällt schon bei gewöhnl. Temp. in seine Bestandteile.

γ) Mit organischen Verbindungen. — Mit Ae. unter B. einer klebrigen Flüssigkeit, NICKLÈS (*Compt. rend.* **52**, 396; *J. prakt. Chem.* **83**, (1861) 259), SABANEJEW (*Zeitschr. Chem.* **7**, (1871) 205); mit Merkaptan, CLAËSSON (*Bull. soc. chim.* [2] **25**, 183; *J. B.* **1876**, 335); mit Benzol, SMITH und DAVIS (*J. Chem. Soc.* **41**, 411; *J. B.* **1882**, 408, 428), ROSENHEIM und STELLMANN (*Ber.* **34**, (1902) 3383) zu einer Verb. $3SbCl_3,C_6H_6$; mit Naphtalin, SMITH u. DAVIS.

B. $SbCl_4$. Antimontetrachlorid. — Gemische von $SbCl_5$ und $SbCl_3$ sind um so dunkler braun gefärbt und enthalten dementsprechend um so mehr vierwertiges Sb, je mehr HCl man zusetzt und je stärker man erhitzt. Auch beim Einleiten von Cl in eine Lsg. von $SbCl_3$ in HCl bildet sich intermediär $SbCl_4$, an der dunkelbraunen Färbung kenntlich. — Ist bisher nur in Gestalt von Doppelsalzen isoliert. Man kennt die Verbb. $2CsCl,SbCl_4$; $2RbCl,SbCl_4$; $3KCl,2SbCl_4$ (?), sowie eine Reihe von Doppelverbb., welche gleichzeitig drei- und vierwertiges Sb enthalten. Eine weitere Anzahl von Doppelverbindungen des $SbCl_4$ konnte nur in Form von isomorphen Mischungen mit $PtCl_4$ oder $SnCl_4$ erhalten werden, z. B. die K- und NH_4-Verbb. — Die Salze des vierwertigen Sb sind an der Luft ganz beständig, nicht hygroskopisch und frei von Kristallwasser. W. zersetzt sie sofort unter Abscheidung weißer Oxyde. Sie sind schwarzbraun bis dunkelviolett. WEINLAND u. SCHMID (*Ber.* **38**, (1905) 1080). WELLS u. METZGER (*Am. Chem. J.* **26**, (1906) 268).

Die oben erwähnte Verb. $3KCl,2SbCl_4$ (S. 795) ist citronengelb; aus ihrer Lsg. fällt H_2S rotes Sb_2S_4 aus. Sie könnte auch als eine Verb. eines Doppelsalzes des $SbCl_3$ und eines solchen des $SbCl_5$ mit KCl angesehen werden, doch waren auf Grund dieser Annahme unternommene Darstellungsversuche erfolglos. BOSEK (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 516). Da aber seitdem eine Reihe von Verbb. des $SbCl_4$ bekannt geworden sind, welche alle sehr tief färbt sind, ist dies Salz wohl kaum mehr als eine Verb. des vierwertigen Sb zu betrachten. — Das Hydrat des Sb_2O_4 (vgl. S. 687) löst sich in geringer Menge in konz. HCl; die blaßgelbe Flüssigkeit wird durch W. weiß gefällt; bei großem Ueberschuß von W. findet keine Fällung statt. H_2S fällt daraus angeblich Sb_2S_4, vgl. S. 717. H. ROSE. Auch in dieser Lsg. ist wohl kaum $SbCl_4$ enthalten.

C. $SbCl_5$. Antimonpentachlorid. — *Uebersicht:* a) *Darstellung*, S. 744. — b) *Physikalische Eigenschaften*, S. 744. — c) *Chemisches Verhalten*, *α*) des ungelösten, S. 744. — *β*) in chlorwasserstoffsaurer Lösung, S. 746.

d) *Hydrate.* *α*) $SbCl_5,H_2O$, S. 746. — *β*) $SbCl_5,4H_2O$, S. 747.

e) *Chlorantimonsäuren*, S. 747. — *α*) H_3SbCl_8 (Orthochlorantimonsäure), S. 748. — *β*) H_2SbCl_7 (Pyrochlorantimonsäure), S. 748. — *γ*) $HSbCl_6.4.5H_2O$ (Metachlorantimonsäure), S. 748. — *δ*) Chlorantimonate, S. 749.

Wurde 1824 von ROSE entdeckt.

a) *Bildung und Darstellung.* — Gepulvertes Antimon verbrennt in Chlor bei gewöhnl. Temp. mit rötlichweißem Lichte unter Funkensprühen zu $SbCl_5$. Hierbei entsteht niemals $SbCl_3$. H. Rose (*Pogg.* **3**, (1824) 443). — 2. Durch Addition von Cl an $SbCl_3$. Liebig. — $SbCl_3$ (fest) + 2Cl (gasförm.) = $SbCl_5$ (flüss.) + 13.8 Kal. hieraus ergibt sich, da die Bildungswärme von $SbCl_3$ 91.4 Kal. beträgt (vgl. S. 737): Sb (fest) + 5Cl gasförm. = $SbCl_5$ (flüss.) + 104.9 Kal. Bei der Aufnahme der ersten drei Cl-Atome werden somit je 30.5 Kal., bei der der letzten nur je 6.7 Kal. entwickelt. J. Thomsen (*Ber.* **14**, (1883) 40). — 3. Destilliert man eine Lsg. von H_3SbO_4 in HCl, so geht lange Zeit nur HCl über; erst ganz zuletzt, wenn der Inhalt der Retorte schon fast trocken geworden ist, erhält man einige Tropfen $SbCl_3$-reicher HCl, und in der aus der Retorte ausgeblasenen Luft läßt sich Cl nachweisen; die geringe Menge gebildeten $SbCl_5$ hatte sich also zers. H. Rose (*Pogg.* **105**, (1858) 571). — 4. Zur *Darstellung* sättigt man die wie bei der Bereitung des $SbCl_3$ beschrieben, nach 1) erhaltene Flüssigkeit, (vgl. S. 737) mit Cl, und unterwirft sie ev. der Destillation unter vermindertem Druck. Anschütz u. Evans (*Ber.* **19**, (1886) 1994).

b) *Physikalische Eigenschaften.* — Farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit. Leicht beweglich; an der Luft stark rauchend, von scharf saurem Geruch. Rose. $D.^{20}$ 2.346, Haagen (*Pogg.* **131**, (1867) 122); $D.^{22.7}$ 2.340, Ruff u. Plato (*Ber.* **37**, (1904) 679). — Erstarrt bei —20° zu einem Aggregat nadelförmiger Kristalle, welche bei —6° schmelzen: das zu diesen Bestimmungen verwendete $SbCl_5$ war etwas Cl-haltig. Kammerer (*Ber.* **8**, (1875) 507). — Siedet unzers. unter einem Druck von 14 mm bei 68°, unter einem solchen von 22 mm bei 79° und unter 68 mm bei 102 bis 103°. Anschütz u. Evans (*Ann.* **253**, (1889) 95). Zerfällt beim Erhitzen unter gewöhnl. Druck in $SbCl_3$ und Cl_2, das sich mit wenig unzers. $SbCl_5$ verflüchtigt. H. Rose. Die Zers. beginnt zwischen 140 und 150°, zwischen 160 und 170° beobachtet man das Auftreten von Cl, zwischen 180 und 190° findet lebhafte Cl-Entw. statt. Anschütz u. Evans. Bereits bei gewöhnl. Temp. scheint Cl abzudissoziieren, da festes NH_4J oder KJ durch $SbCl_5$ infolge von Jodausscheidung braun gefärbt wird. Fireman u. Portner (*Journ. of phys. Chem.* 8, 500; *C.-B.* **1904**, II, 1491). Aus Bestimmungen der DD. bei verschiedenen Tempp. zwischen 180 und 386° geht hervor, daß der Zerfall in $SbCl_3$ und $SbCl_5$ in binärer Weise, analog demjenigen des PCl_5, erfolgt. Nothomb (*Bull. Acad. Belg.* **1900**, 551; *C.-B.* **1900**, II, 808). Die DD. beträgt 10.03, ber. 10.27, im Mittel von vier Bestst., unter einem Druck von 55 mm im Naphtalindampf, also bei 218°. Da die Temp., bei welcher die Best. ausgeführt wurde, über der Zers.-Temp. des $SbCl_5$ liegt, so war der Dampf möglicherweise schon teilweise dissoziiert; daß die beobachtete Zahl so gut mit der ber. übereinstimmt, liegt vielleicht an der kurzen Dauer der Best., die beendigt war, ehe das $SbCl_5$ seine Zers.-Temp. erreicht hatte (?). Anschütz u. Evans. — Magnetische Rotation 1.656, Becquerel (*Ann. Chim. Phys.* [5] **12**, (1877) 34). Refraktionsindex für Na-Licht 1.5910. Becquerel. — Dielektrizitätskonstante 3.58 bei 21.5°. Schlundt (*J. of Phys. Chem.* 5, 503). — Sehr schlechter Leiter der Elektrizität, Bleekrode (*Wied. Ann.* **3**, (1878) 179); Nichtleiter, Walden (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 219). — Leitfähigkeit in flüssigem SO_2 bei 0° nach Walden (*Z. physik. Chem.* **43**, (1903) 435):

v	11.3	46.0	224.0
Λ	0.212	0.737	27.29

Löst Salze in nur geringer Menge und vermag dieselben nicht elektrolytisch zu dissoziieren. Walden (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 219). — Unl. in flüss. Chlor. Beckmann (*Z. anorg. Chem.* **51**, (1906) 99). — Löst sich in $CHCl_3$ mit gelber Farbe. Anschütz u. Evans (*Ann.* **239**, (1887) 288).

c) *Chemisches Verhalten.* α) *Des ungelösten $SbCl_5$.* — Zieht aus der Luft

Feuchtigkeit an und verwandelt sich in ein kristallinisches Hydrat. Ein Oxychlorid, $SbOCl_3$, entsteht hierbei nicht; die von DAUBRAWA dafür gehaltene Substanz ist $SbCl_5,H_2O$, vgl. S. 746. Mit mehr W. zerfällt es unter bedeutender Wärmeentw. in Antimonsäure (S. 690) und in HCl, in dessen Lsg. wenig Antimonsäurehydrat gelöst bleibt. ROSE. Vgl. jedoch S. 692, Tetraantimonsäure. — In konz. HCl und in Lsg. von Weinsäure löst es sich ohne Abscheidung von Antimonsäurehydrat; in der ersteren Lsg. sind die sog. Chlorantimonsäuren (vgl. S. 747) enthalten. — Mit NH_3 entstehen Additionsverbb., (S. 755), desgl. mit NO (S. 756) und NO_2 (S. 756). — Durch Einw. von trockenem H_2S entsteht $SbSCl_3$ (vgl. S. 758). — Konz. H_2SO_4 mischt sich mit $SbCl_5$ zuerst garnicht, allmählich entsteht unter Entw. von HCl eine Emulsion, welche nach längerem Stehen ein „faseriges, seidenglänzendes Aussehen" annimmt. CLAUSNITZER (*Ann.* **196**, (1879) 295). Bei der Destillation mit konz. H_2SO_4 tritt Zers. ein. Auch in der Kälte wirken beide aufeinander ein. FRIEDRICH (*Monatsh.* **14**, (1893) 519). — Ein Mol. $HClSO_3$ mischt sich mit einem Mol. $SbCl_5$ vollständig zu einer grünlichgelben Flüssigk., welche sich bei schwachem Erwärmen unter Verflüchtigung von viel Cl, HCl und SO_2 braun färbt; erhitzt man bis auf 160°, so bleibt als Rückstand eine weiße, kristallinische M., welche auf Thon getrocknet werden kann. Das so erhaltene Pulver zerfließt an der Luft und wird durch W. ohne Gasentw. unter Abscheidung von Antimonsäurehydrat zers. Die Sbst. enthält das Sb als Sb^{III} und Sb^{V}, außerdem 39.05% Cl und 5.34% S; wahrscheinlich ist sie ein Gemenge von Antimonsulfat mit Oxychloriden. — Im geschlossenen Rohr läßt sich das Gemenge gleicher Mol. ohne Zers. im Wasserbade erhitzen; auch die monatelange Einw. der Sonnenstrahlen ist ohne Einfluß. CLAUSNITZER. — Mit SCl_4 entsteht die Doppelverb. $SbCl_5,SCl_4$ (vgl. S. 757); mit $SeCl_4$ entsteht eine analoge Verb. (vgl. S. 758); mit $SeOCl_2$ entsteht $SbCl_5,SeOCl_2$ (vgl. S. 758). — Doppelverbb. mit NOCl vgl. S. 756. — P reagiert mit $SbCl_3$ selbst bei 200° kaum, fügt man jedoch $AlCl_3$ hinzu, so löst sich der P rasch auf und man erhält nach dem Erkalten und Auskochen des Prod. mit CS_2 eine sehr unbeständige, gelbrote Substanz, welche Al, Sb, Cl und P enthält und an verd. SS. das $AlCl_3$ und den größten Teil des Sb abgibt. RUFF (*Ber.* **34**, (1901) 1755). — PH_3 wird von $SbCl_5$ absorbiert. Es entwickelt sich wenig HCl und es entsteht ein fester, roter Körper, der mit wss. NH_3 leicht entzündlichen, mit W. schwer entzündlichen Phosphorwasserstoff liefert. H. ROSE (*Pogg.* **24**, (1831) 165). Nach MAHN (*Jenaische Z.* **5**, 159; *J. B.* **1869**, 235) reagieren beide nach: $PH_3 + 4SbCl_5 = 4SbCl_3 + PCl_5 + 3HCl$; es entsteht nicht die von ROSE beschriebene Verb. — PH_4J bewirkt bei der Rk. an freier Luft heftige Explosion, wobei J und gasförmige Prodd. entweichen. Füllt man aber das NH_4J in ein Schießrohr und bringt das $SbCl_5$, gleichfalls in einem Röhrchen, in das Schießrohr, so daß die Substanzen erst beim Erhitzen in Berührung kommen, schmilzt dann zu und erhitzt auf etwa 100°, so verläuft die Rk. in einigen Stunden scheinbar quantitativ nach: $3SbCl_5 + 3PH_4J = SbJ_3 + 2SbCl_3 + 9HCl + PH_3 + P_2$. FIREMAN (*Am. Chem. J.* **30**, (1903) 118). — Mit PCl_5 und $POCl_3$ entstehen die Additionsverbb. $SbCl_5,PCl_5$ (vgl. S. 769) und $SbCl_5,POCl_3$ (vgl. S. 769). — Vermischt man $SbCl_5$ mit einem halben Mol. CS_2, so findet nach kurzer Zeit lebhafte Rk. statt, die Fl. gerät ins Sieden, und beim Erkalten scheidet sich $SbCl_3$, vermischt mit S-Kristallen aus, während die Fl. wesentlich aus CCl_4 besteht, dem wenig CS_2 und S_2Cl_2 beigemengt sind; die Rk. verläuft nach: $2SbCl_5 + CS_2 = CCl_4 + 2SbCl_3 + 2S$. A. W. HOFMANN (*Ann.* **115**, (1861) 264). Kühlt man die Mischung von $SbCl_5$ mit CS_2, ehe sie sich erwärmt, ab, so erstarrt sie zu einer Kristallm.

von $SbSCl_3$ (vgl. S. 758) das schon bei gelindem Erwärmen zerfällt: $2SbCl_5 + CS_2 = 2SbSCl_3 + CCl_4$ und: $2SbSCl_3 = 2SbCl_3 + 2S$. BERTRAND u. FINOT (*Bull. soc. chim.* [2] **34**, 201; *J. B.* **1880**, 335). Läßt man das durch Leiten von dampfförmigem CS_2 über glühende Kohlen entstehende Gas, welches nach BAUDRIMONT aus CS besteht, nach BERTHELOT ein Gemisch von CO, H und CS_2 ist (vgl. Bd. I, 2), auf $SbCl_5$ einwirken, so entstehen CCl_4 und S_2Cl_2. HUSEMANN (*Ann.* **117**, (1861) 229). — SiH_4 reduziert zu $SbCl_3$ unter Uebergang in $SiCl_4$. MAHN (*Jenaische Z.* **5**, (1869) 248). — Auf einige organische Verbb. wirkt $SbCl_5$ chlorierend, so auf C_6H_6 und Bernsteinsäure. H. MÜLLER (*J. Chem. Soc.* **15**, 41; *J. B.* **1862**, 416). Es ist ein guter Cl-Ueberträger. A. W. HOFMANN (*Ann.* **115**, (1860) 266). Mit entwässerter Oxalsäure entsteht die Verb. $(CO_2SbCl_4)_2$. ANSCHÜTZ u. EVANS (*Ann.* **239**, (1887) 293; **253**, (1889) 103). Verbindet sich vielfach mit organischen Verbindungen. Ueber solche mit organischen Basen vgl. S. 779; Verbb. mit C_2H_2, AA. und Aethern: WILLIAMS (*Ber.* **9**, (1876) 1135); mit HCN und CNCl, KLEIN (*Ann.* **74**, (1850) 86), mit Aldehyden, Ketonen, Säuren, Säureamiden, -chloriden, -anhydriden, Oxysäuren, Nitrobenzol, nicht mit Chinonen, Phenolen, Kohlenwasserstoffen, welche letzteren es unter Reduktion zu $SbCl_3$ chloriert. ROSENHEIM u. STELLMANN (*Ber.* **34**, 3377; **35**, 1115; *C.-B.* **1901**, II, 1207; **1902**, I, 923); ROSENHEIM, LOEWENSTAMM u. SINGER (*Ber.* **36**, 1833; *C.-B.* **1903**, II, 192); ROSENHEIM u. LEVY (*Ber.* **37**, 3662; *C.-B.* **1904**, II, 1569; vgl. diese Verbb. S. 780f.). — Ueber Einw. von NH_4Cl vgl. $SbCl_5,NH_4Cl$, S. 755. — $SbCl_5$ löst $AuCl_3$, ohne sich damit zu verbinden. LINDET (*Compt. rend.* **101**, 1494; *J. B.* **1885**, 509).

β) *In chlorwasserstoffsaurer Lösung.* — H_2S fällt (auch aus weinsaurer Lsg.) abhängig von Temp. und Konz. entweder reines Sb_2S_5 oder ein Gemenge desselben mit Sb_2S_3; Vgl. bei Sb_2S_5, S. 717. — SO_2 (sowie Alkalisulfite) reduzieren beim Kochen vollständig zu Sb_2O_3. v. KNORRE (*Z. angew. Chem.* **1**, (1888) 155); JOLLES (*Z. angew. Chem.* **1**, (1888) 261). Bei gewöhnl. Temp. findet auch bei Ggw. von überschüssigem SO_2 nur unvollkommene Reduktion statt. BRAUNER (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 542). — HJ reduziert zu $SbCl_3$ (vgl. S. 689). — H_3PO_3 ist ohne Einw. v. USLAR (*Z. anal. Chem.* **34**, (1895) 406). — Alkalien und Alkalikarbonate rufen Ndd. hervor, die in einem großen Ueberschuß des Fällungsmittels beim Erhitzen wieder lösl. sind. Der durch NH_3 erzeugte Nd. ist in dessen Ueberschuß unl. In der sehr verd. Lsg. bewirkt NH_3 keine Fällung. — Fügt man zu der Lsg. in HCl Weinsäure, so wird sie weder durch Zusatz von W., noch von Alkalihydroxyden und Karbonaten, H. ROSE, noch von NH_3 und Ammoniumkarbonat, noch von KCN, WINCKLER (*Z. anal. Chem.* **14**, (1875) 156), noch von $MgSO_4$ und NH_3 gefällt. LESSER (*Z. anal. Chem.* **27**, (1888) 218), vgl. bei $K(SbO)H_4C_4O_6$; auch die Ggw. von Oxalsäure verhindert die Fällung durch W. und NH_3. LUCKOW (*Z. anal. Chem.* **26**, (1887) 14). — Mg-Feile wirkt in der Kälte auf die schwach saure Lsg. nicht ein; auf Zusatz einiger Tropfen Alkohol tritt die Rk. sofort ein unter Abscheidung von Sb und Entw. von SbH_3. SEUBERT u. SCHMIDT (*Ann.* **267**, (1892) 238). — Zn und Fe fällen schwarzes, pulverförmiges Sb, doch ist die Fällung unvollständig. BERZELIUS, ROSE. Führt man die Rk. in einer Platinschale aus, so überzieht sich diese mit einer schwarzen Schicht. FRESENIUS, vgl. S. 683. — $SnCl_2$ reduziert bei 40° vollständig zu Sb_2O_3. STRENG (*Pogg.* **94**, 493; *J. B.* **1855**, 764); WEIL (*Z. anal. Chem.* **17**, (1878) 438); JEAN (*Bull. soc. chim.* [3] **9**, 256; *C.-B.* **1893**, II, 157). — Fe^{II}-Salze reduzieren nicht. KESSLER (*Pogg.* **95**, 204; *J. B.* **1855**, 765). $K_4Fe(CN)_6$ ist ohne Einw. WARREN (*Chem. N.* **37**, (1888) 124).

	ber. ANSCHÜTZ u. EVANS.	H. ROSE.	ANSCHÜTZ u. EVANS.	
Sb	59.24	59.44	59.28	59.26
5Cl	40.76	40.56		
$SbCl_5$	100.00	100.00		

d) *Hydrate.* *α*) $SbCl_5,H_2O$. — Entsteht als gelblichweiße, kristallinische M. bei langsamem Zusatz der ber. Menge W. zu abgekühltem $SbCl_5$; dabei entw. sich kein HCl. Wird rein erhalten durch Umkristallisieren aus $CHCl_3$,

oder durch Zusatz des W. zu dem in $CHCl_3$ gelösten Chlorid und Lösen des sich ausscheidenden Hydrates durch mäßiges Erwärmen, ev. unter Zusatz von mehr $CHCl_3$, worauf beim Erkalten das Hydrat auskristallisiert. ANSCHÜTZ u. EVANS (*Ann.* **239**, (1887) 287). — Dünne, blätterförmige Kristalle, mitunter federförmig gruppiert. Schmp. zwischen 87 und 92°. Erhitzt man den Körper unter 20 mm Druck bei 105° Badtemp., so destilliert $SbCl_5$; die letzten Fraktionen enthalten etwas $SbCl_3$. Im Rückstande bleibt eine wachsartige Substanz. 22.6 g $SbCl_5,H_2O$ lieferten 12.8 g $SbCl_5$, 1.1 g $SbCl_3$ und 6.4 g Rückstand. ANSCHÜTZ u. EVANS. Beim Erhitzen unter gewöhnl. Druck verflüchtigt sich Cl, aber kein H_2O. DAUBRAWA (*Ann.* **186**, (1877) 118). Zerfließt an der Luft zu einer klaren Fl., die über H_2SO_4 allmählich wieder nadelig-kristallinisch erstarrt, DAUBRAWA; ANSCHÜTZ u. EVANS. W. zers. unter Abscheidung von Antimonsäurehydrat. DAUBRAWA. Konz. wss. Lsg. von Na_2CO_3 wirkt nach DAUBRAWA unter Abscheidung von Sb_2O_3 ein. — Löst sich in $CHCl_3$, ANSCHÜTZ u. EVANS, in Alkohol, DAUBRAWA. Reagiert beim Erhitzen mit $CHCl_3$ im geschlossenen Gefäß oder auch in offenen Gefäßen im Wasserbad nach: $SbCl_5,H_2O + CHCl_3 = COCl_2 + 3HCl + SbCl_3$; auch beim Erhitzen mit CCl_4 bildet sich $COCl_2$. ANSCHÜTZ u. EVANS. Die Lsg. in A. gibt beim Abdampfen HCl ab und hinterläßt eine zähe, lackartig erstarrende, gelbe M., welche von W. unter Abscheidung eines weißen Nd. und Regenerierung von A. zers. wird. DAUBRAWA.

		ANSCHÜTZ u. EVANS. Mittel
Sb	38.43	38.10
5Cl	55.90	55.42
H_2O	5.67	8.35
$SbCl_5,H_2O$	100.00	101.87

DAUBRAWA hielt den Körper für $SbOCl_3$, womit die angeführten Analysen von im CO_2-Strom von „anhaftender HCl" befreiten Proben gut übereinstimmen: gef. 49.70% Sb, 43.72% Cl, 6.58% O; ber. 49.49% Sb, 43.91% Cl, 6.60% O.

β) $SbCl_5,4H_2O$. — Man vermischt $SbCl_5$ mit gerade soviel W., als notwendig ist, dasselbe aufzulösen und läßt über H_2SO_4 verdunsten, H. ROSE; WEBER (*Pogg.* **125**, (1865) 86); oder man fügt die ber. Menge W. zu dem im doppelten Vol. $CHCl_3$ gelösten $SbCl_5$ unter Abkühlung, worauf sich aus der klaren Mischung im Vakuumexsikkator das Hydrat allmählich ausscheidet. ANSCHÜTZ u. EVANS. — Farblose, durchsichtige, rhombische Säulen, ROSE; harte, kristallinische Masse, ANSCHÜTZ u. EVANS. — Die Kristalle trüben sich allmählich an trockener Luft. WEBER. Zerfließt an der Luft ohne Trübung; W. zers. unter Abscheidung von Antimonsäurehydrat. H. ROSE. Aus der Lsg. in sehr wenig W. kristallisiert das Hydrat über H_2SO_4 wieder aus. WEBER. Unl. in $CHCl_3$. ANSCHÜTZ u. EVANS.

	ber. WEBER.	WEBER Direkt erhalten.	WEBER Umkristallisiert	ANSCHÜTZ u. EVANS. Mittel.
Sb	32.48	32.96	32.54	
5Cl	48.04	47.02	46.92	47.67
$4H_2O$	19.48			
$SbCl_5,4H_2O$	100.00			

Eine andere Auffassungsweise dieser Hydrate vgl. KOSMANN (*Chem. Ztg.* **11**, 1058; *C.-B.* **1887**, 1219).

e) *Chlorantimonsäuren.* — Den Oxysäuren $HSbO_3$, $H_4Sb_2O_7$ und H_3SbO_4 entsprechen die Chlorosäuren $HSbCl_6$, H_2SbCl_7 und H_3SbCl_8. WEINLAND u. FEIGE (*Ber.* **36**, (1903) 244); WEINLAND u. SCHMID (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 37). Nach dieser Auffassung muß die Gesamtmenge des Cl mit dem Sb im negativen Radikal vereinigt, und die in den Salzen dieser Säuren enthaltenen positiven Metallionen müssen chlorfrei sein, was PFEIFFER (*Z. anorg. Chem.* **36**, (1903) 349) aus folgendem Grunde für unrichtig hält: Man

kennt zwei verschiedene Chromdoppelsalze, $3SbCl_5,CrCl_3,13H_2O$ (grauviolett) und $SbCl_5,CrCl_3,10H_2O$ (grün). Nach WEINLAND's Formulierung sind beide als $Cr[SbCl_6]_3,13H_2O$ und $Cr[SbCl_6],10H_2O$ aufzufassen, müßten also als positiven Bestandteil nur das Cr-Atom besitzen und ihre Lsgg. müßten nach Ausfällung des Sb mit H_2S das Cr in der gleichen Form enthalten. Dies ist aber nicht der Fall, vielmehr unterscheiden sich die so behandelten Lsgg. in der Farbe ebenso, wie die des graublauen und des grünen Chromchloridhydrates. Da nun diesen letzteren die Formeln $[Cr(OH_2)_6]Cl_3$ (graublau) und $[Cr{(OH_2)_4 \atop Cl_2}]Cl + 2H_2O$ (grün) zugeteilt werden müssen (vgl. Bd. III, 1 bei Chrom), so sind auch die Sb-Salze als: $[Cr(OH_2)_6][SbCl_6]_3 + 7H_2O$ (violett) und $[Cr(OH_2)_4Cl_2][SbCl_6] + 6H_2O$ (grün) zu formulieren. PFEIFFER glaubte diese Anschauung auch durch Untersuchung des Verhaltens der Salze gegen $AgNO_3$ begründen zu können. Ferner erschien ihm die Ueberschreitung des WERNER'schen Grenztypus $(SbCl_6)M'$ in einigen wenigen Salzen auffällig und durch seine Formulierung zu umgehen. Dem gegenüber zeigten WEINLAND u. SCHMIDT, daß es immerhin eine ganze Reihe von Salzen gäbe, welche diesen Grenztypus überschreiten. Da diese im positiven Bestandteil einwertige Basen enthalten, können sie nicht nach PFEIFFER's Vorschlag auf eine Säure $HSbCl_6$ zurückgeführt werden, was bei mehrwertigen Basen, wie bei den Salzen $SbCl_6.MgCl_2$ oder $SbCl_6.FeCl_2$ noch möglich wäre. Aus dem Verhalten gegen $AgNO_3$ läßt sich auch kein sicherer Schluß auf die Konstitution ziehen, da sechs Cl-Atome sehr fest am Sb sitzen, so daß WEINLAND u. SCHMIDT sogar ein Ag-Salz $AgSbCl_6,2NH_3$ isolieren konnten.

α) H_3SbCl_8. (*Orthochlorantimonsäure*). — Nicht in freiem Zustande bekannt. Nach WEINLAND u. FEIGE (*Ber.* **36**, (1903) 244) und WEINLAND u. SCHMID (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 37) leiten sich von derselben die folgenden Salze ab:

1) $FeCl_3,SbCl_5,8H_2O$ 2) $CrCl_3,SbCl_5,10H_2O$

Orthooxyantimonate kennt man bemerkenswerter Weise auch nur von Al und Fe‴.

β) H_2SbCl_7. (*Pyrochlorantimonsäure*). — Gleichfalls nicht in freiem Zustande bekannt. Man kennt die beiden Salze:

3) $MgCl_2,SbCl_5,9H_2O$ 4) $2C_9H_7N,H_2SbCl_7,H_2O$.

γ) $HSbCl_6,4.5H_2O$. (*Metachlorantimonsäure*). — Man löst Sb_2O_3 in etwa der doppelten Menge konz. HCl und leitet Cl bis zur völligen Sättigung ein. Hierbei färbt sich die Fl. zunächst dunkler, bei weiterem Einleiten hell grünlichgelb. Sie wird auf dem Wasserbade etwas konzentriert, darauf wird HCl eingeleitet und bei höchstens 0° über H_2SO_4 der Kristallisation überlassen. Vorteilhaft impft man mit einem schon vorhandenen Kristall. — Aggregate übereinandergeschichteter, dicker, flacher, gut begrenzter Prismen, von der grünlich-gelben Farbe des Chlors. Sehr hygroskopisch, über H_2SO_4 allmählich verwitternd. In W. unter Abkühlung, ferner in A., Aceton und Eisessig sehr leicht klar lösl. Die Lsg. in W. scheidet beim Stehen, schneller beim Kochen, hydratisches Sb_2O_5 ab, ist aber in 10%iger HCl klar haltbar. Auch HNO_3 verlangsamt die Fällung. Die Lsgg. in den obengenannten organischen Stoffen bleiben auch beim Kochen völlig klar. Mit starkem Ueberschuß an NH_3 erhält man ein Additionsprod., $HSbCl_6,2NH_3$, ebenso mit Pyridin und Chinolin. Alkalien und Alkalikarbonate scheiden aus der wss. Lsg. sofort Antimonsäure ab. — Die Säure zerfällt in wss. Lsg. in zwei Ionen; Gefrierpunktsbestimmungen ergaben Mol.-Gew. 180 und 190, ber. für $^1/_2HSbCl_6,4.5H_2O$: 207.5. Aus der salpetersauren

Lsg. wird zunächst durch $AgNO_3$ kein AgCl gefällt, so daß man Spaltung nach H· und $SbCl_6'$ annehmen muß. Unterläßt man bei Zusatz von $AgNO_3$ das Ansäuern mit HNO_3, so wird etwa 1 At. Cl gefällt; der konservierende Einfluß des $AgNO_3$-Zusatzes ist ein sehr großer. WEINLAND u. SCHMID (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 43).

	berechnet.	WEINLAND u. SCHMID. gefunden.	
Sb	28.96	28.92	29.09
Cl	51.26	51.36	51.20
H_2O	21.71		22.86

Das H-Atom der Säure ist in dieser Analyse gleichfalls auf H_2O umgerechnet.

Salze der Metachlorantimonsäure. — Man kennt die folgenden:

5) $RbCl,SbCl_5$
6) $KCl,SbCl_5,H_2O$
7) $NH_4Cl,SbCl_5,H_2O$
8) $LiCl,SbCl_5,4H_2O$
9) $BeCl_2,2SbCl_5,10H_2O$
10) $CaCl_2,2SbCl_5,9H_2O$
11) $AlCl_3,3SbCl_5,15H_2O$
12) $CrCl_3,3SbCl_5,13H_2O$
13) $AgCl,SbCl_5,2NH_3$
14) $CuCl_2,2SbCl_5,5NH_3$
15) $CdCl_2,2SbCl_5,7NH_3$
16) $ZnCl_2,2SbCl_5,4NH_3$
17) $AgCl,SbCl_5,2C_5H_5N$
18) $CuCl_2,2SbCl_5,5C_5H_5N$
19) $HCl,SbCl_6,C_5H_5N$
20) $HCl,SbCl_5,C_9H_7N$
21) $HCl,SbCl_5,2NH_3$
22) $HCl,SbCl_5,2C_5H_5N$
23) $HCl,SbCl_5,2C_9H_7N$.

Die Chloride des Na, Ba, Sr, Cu, Zn, Cd, Hg'', Mn'' und Co'' gaben keine Doppelsalze.

δ) *Darstellung der Chlorantimonate.* — Da sämtliche Salze der verschiedenen Chlorantimonsäuren nach gleichen Methoden dargestellt werden können, so werden letztere bereits an dieser Stelle beschrieben:

I. *Darstellung und Eigenschaften der Salze 1) bis 12).* — 1. Man fügt die Lsg. des positiven Chlorids in wenig verd. HCl zum $SbCl_5$, setzt ev. noch soviel verd. HCl hinzu, daß sich aus der bei der Mischung heiß gewordenen Lsg. beim Erkalten kein Salz abscheidet, leitet Cl bis zur Sättigung ein, um etwa vorhandenes Trichlorid zu oxydieren und läßt über H_2SO_4 kristallisieren. Von den in HCl schwer lösl. Chloriden (KCl, NH_4Cl usw.) setzt man zu 1 Mol. $SbCl_5$ nur etwa $^1/_4$ Mol., da man sonst leicht ein unreines Doppelsalz erhält; in anderen Fällen kann man die ber. Menge des Metallchlorides hinzusetzen, doch erhält man auch bei Anwendung anderer Mengenverhältnisse stets dasselbe Doppelsalz (mit Ausnahme der Chromichloridsalzen). — 2. Unter Verwendung einer Lsg. von Sb_2O_5 in konz. HCl. Nach dieser Methode ist sicher kein dreiwertiges Chlorid gegenwärtig. — 3. Man sättigt eine Lsg. von $SbCl_3$ (oder von Sb_2O_3 in HCl) und dem positiven Chlorid in verd. HCl mit Cl.

Die Salze 1) bis 12) besitzen die grünlich-gelbe Farbe des Cl, wenn das positive Chlorid an sich farblos ist; anderenfalls weisen sie die Farbe des letzteren auf. Sie kristallisieren z. T. sehr gut. Sie sind alle mehr oder weniger hygroskopisch; über H_2SO_4 verwittern die wasserhaltigen allmählich. W. zersetzt mehr oder weniger rasch, nur die Alkali- und Erdalkalisalze lösen sich klar darin, doch zersetzen sich die Lsgg. beim Stehen, schneller beim Erwärmen unter Abscheidung von hydratischem Sb_2O_5. Die wss. Lsg. reagiert von Anfang an sauer. Die Lsgg. in HCl sind haltbar, doch lassen sich nur diejenigen Salze aus HCl umkristallisieren, deren positives Metallchlorid in HCl lösl. ist. WEINLAND u. FEIGE (*Ber.* **36**, (1903) 244).

II. *Darstellung und Eigenschaften der Salze 13) bis 18).* — Man bringt zu der frisch bereiteten Lsg. von $HSbCl_6$ schnell einen großen Ueberschuß der mit NH_3 versetzten Lsg. des betreffenden Schwermetallsalzes, wobei man aber einen allzu großen Ueberschuß von NH_3 vermeidet, da sonst die Ausbeute durch Erhöhung der Löslichkeit herabgedrückt wird. Die Salze scheiden sich meist sogleich kristallinisch ab und sind von der Mutterlauge schnell zu trennen, da sie durch NH_3 zersetzt werden. — Zur Darstellung der pyridinhaltigen Salze arbeitet man mit einer Lsg. von $HSbCl_6$ in cr. 80 %igem A. und fügt zu dieser Lsg. die mit überschüssigem Pyridin und A. versetzte konz. wss. Lsg. des betreffenden Schwermetallsalzes. — Die Salze sind gut kristallisiert, staubtrocken und garnicht hygroskopisch. Die Pyridinsalze sind durchaus beständig, die NH_3-Salze verändern z. T. unter Zers. allmählich ihre Farbe. Meist unl. in W.; wenn sie sich, wie das Cu-Salz, in W. lösen, so zersetzt sich die sauer reagierende Lsg. rasch. Säuren zersetzen sofort. In NH_3 sind sie lösl. WEINLAND u. SCHMID (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 53).

III. *Darstellung der Salze 4), 19) und 20).* — Salz 19) und 20) entsteht bei Ueberschuß von $HSbCl_6$ in wss.-chlorwasserstoffsaurer Lsg., Salz 4) bei großem Ueberschuß an Base in alkoholisch chlorwasserstoffsaurer Lsg. Um eine Vermischung mit O-haltigen Salzen zu vermeiden, muß man in stark chlorwasserstoffsaurer Lsg. arbeiten. WEINLAND u. SCHMID (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 61).

IV. *Chlorantimonate, welche sich von einer Säure $H_6Sb_4O_{13}$, d. h. $4H_3SbCl_8$, $6HCl$ ableiten.* — Man kennt die Salze:

24) $3C_5H_5N.HCl,2SbCl_5$ 25) $3C_9H_7N.HCl,2SbCl_5$

26) $3C_6H_5.N(CH_3)_2.HCl,2SbCl_5$.

Darstellung und Eigenschaften vgl. bei diesen.

Schließlich beschreiben WEINLAND u. SCHMID (*Ber.* **38**, (1905) 1080) ein Doppelsalz, welches der Formel:

$$27)\ 2(H_2\overset{IV}{Sb}Cl_6,2C_5H_5N),(H\overset{V}{Sb}Cl_6,C_5H_5N)$$

entspricht.

D. $SbCl_5,5HCl,10H_2O$ (?). — Man fügt zu $SbCl_5$ sehr langsam die für das Hydrat $SbCl_5,4H_2O$ ber. Menge Wasser und leitet, wenn dies Hydrat sich auszuscheiden beginnt, einen Strom von HCl in die Flüss. unter allmählichem Zusatz von soviel W., daß die Kristalle sich wieder lösen; aus der mit HCl gesättigten Flüss. kristallisiert die Verb. beim Abkühlen auf 0° aus. — Luftbeständige Kristalle. — Ber. 18.18 % Sb; 53.76 % Cl; gef. 17.8 bis 18.0 % Sb; 52.5 bis 53.0 % Chlor. ENGEL (*Compt. rend.* **106**, 1799; *J. B.* **1888**, 640). — WEINLAND u. SCHMID konnten diese Verb. nicht erhalten; auch halten sie es für unwahrscheinlich, daß dieselbe luftbeständig sein soll.

II. Antimonoxychloride. A. *Des dreiwertigen Antimons.* a) $SbCl_3$, $SbOCl$ *oder* $SbCl_3,2SbOCl$. — Läßt man $SbCl_3$ bei gewöhnl. Temperatur mit weniger als 3 Mol. Wasser lange Zeit stehen, so bilden sich Säulen mit zwei scharfen Spitzen, welche sich äußerlich von den Kristallen von SbOCl (b) unterscheiden. Sie zeigen kein zentrisches Achsenbild; Auslöschungswinkel 30°50'. — Gegen W. empfindlicher als SbOCl; u. Mk. mit wenig W. zusammengebracht, zeigen sie sich nach einigen Stunden merkbar angegriffen. Auch von der Mutterlauge von SbOCl, dargestellt aus 1 Mol. $SbCl_3$ und 8 Mol. W., werden sie zersetzt, sind also zweifellos von SbOCl verschieden. Andererseits bilden sie sich, wenn $SbCl_3$ und SbOCl in eine gesättigte Lsg. eingesät werden. VAN BEMMELEN, NOODT u. MEERBURG (*Z. anorg. Chem.* **33**, (1903) 289). Ueber ihr Verhalten gegen Wasser vgl. $SbCl_3$, S. 739f.

	Ber. für $2SbOCl,SbCl_3$	Ber. für $SbOCl,SbCl_3$	VAN BEMMELEN, NOODT u. MEERBURG.
Sb	63.24	60.36	62.0
Cl	31.14	35.64	32.2
O	5.62	4.0	5.8 (Diff.)
	100.00	100.00	100.0

Die Analyse wurde auch nach der SCHREINEMAKER'schen graphischen Methode ausgeführt.

b) SbOCl *oder* $Sb_4O_4Cl_4$. — 1. Bei der Zers. von $SbCl_3$ bei gewöhnl. Temp. mit W., wenn dessen Menge auf 1 Mol. $SbCl_3$ 45 Mol. H_2O (etwa die vierfache Gewichtsmenge) nicht übersteigt; bei weniger als 3 Mol. findet Lösung statt, vgl. S. 739, bei mehr als 45 Mol. bildet sich c). Die zunächst amorph ausfallenden Ndd. werden in Berührung mit der Fällungsflüssigkeit nach einiger Zeit vollkommen kristallinisch, wenn nur bis zu 9 Mol. W., dagegen nur teilweise, wenn 10 Mol. hinzugefügt werden. Bei Anwendung von mehr W. bleiben sie amorph. — Zur Darst. übergießt man 1 T. $SbCl_3$ mit 0.7 T. W. und läßt einige Tage stehen, nach welcher Zeit der Nd. kristallinisch geworden ist. Etwas anhaftendes $SbCl_3$ beseitigt man durch Waschen der getrockneten Kristalle mit Aether. SABANEJEW (*Zeitschr. Chem.* **1871**, 204). PÉLIGOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **20**, (1847) 283; *Ann.* **64**, (1847) 281) hatte schon früher gefunden, daß das durch k. W. entstehende Oxychlorid die Zus. SbOCl besitzt. — 2. Durch Erhitzen von 1 Mol. $SbCl_3$ mit 1 Mol. A. im geschlossenen Rohr auf 160° nach: $SbCl_3 + C_2H_5OH = SbOCl + C_2H_5Cl + HCl$. Mit 3 Mol. A. bildet sich c). SCHÄFFER (*Ann.* **152**, (1869) 135; *Ber.* **1**, (1868) 135). COOKE (*Proc. Am. Acad.* **13**, 63 und 105; *J. B.* **1877**, 286).

Bildungswärme: Sb (fest) + O (gasförm.) + Cl (gasförm.) = SbOCl (fest) + 89.7 Kal. GUNTZ (*Ann. Chim. Phys.* [6] **3**, (1884) 56); OSTWALD (*Allgem. Chem.* II, 167).

Nach 1) kleine, rhomboedrische Kriställchen oder amorphes weißes Pulver. SABANEJEW. Nach 2) farblose, wenig glänzende, etwa 1 mm lange Kriställchen des monoklinen Systems. a : b : c = 0.8934 : 1 : 0.7577; β = 103°29'. Beobachtete Formen: m {110}, c {001}, q {011}. (110) : (1$\bar{1}$0) = 81°58'; (011) : (0$\bar{1}$1) = 72°46'; (110) : (001) = 79°52'. COOKE. GROTH (*Chem. Krist.* I, 293). COOKE. — Zerfällt bei mäßigem Erhitzen in c) und $SbCl_3$, SABANEJEW; die Verflüchtigung des $SbCl_3$ beginnt bei etwa 170° und hört bei 280° auf; der Rückstand besitzt dann genau die Zus. von c). COOKE. Bei stärkerem Erhitzen findet Zerfall in Sb_2O_3 und $SbCl_3$ statt. SCHÄFFER, SABANEJEW, COOKE. Heißes W. zers. unter Bildung von c). SABANEJEW. — Unl. in A. und Ae., SCHÄFFER, lösl. in CS_2, $CHCl_3$, Benzin, SABANEJEW, sowie in HCl und in Lsg. von Weinsäure.

	Ber. SCHÄFFER.		SCHÄFFER. Nach 2)	SABANEJEW. Nach 1)	COOKE-RICHARDSON. Nach 2)
Sb	120	69.97	69.84	69.84 (Mittel von 4 Darst.)	
O	16	9.34			
Cl	35.5	20.69	20.40	20.42 (Mittel von 12 Darst.)	20.37 (Mittel)
SbOCl	171.5	100.00			

Den etwas zu niederen Cl-Gehalt schreibt COOKE einer Verunreinigung mit c) zu.

c) $Sb_4O_5Cl_2$. *Algarotpulver.* — *Geschichtliches* vgl. S. 736. — *Bildung und Darstellung.* — 1. Durch Zers. von $SbCl_3$ mit der 5- bis 50-fachen Menge k. W.; bei Anwendung von mehr W. entstehen chlorärmere Körper (vgl. unten). SABANEJEW. Das zunächst amorphe Oxychlorid wird in der Rk.-Fl. allmählich kristallinisch. JOHNSTON (*N. Edinb. phil. J.* **18**, 40; *J. prakt. Chem.* **6**, (1835) 55); MALAGUTI (*Ann. Chim. Phys.* **59**, (1835) 220; *J. prakt. Chem.* **6**, (1835) 253); SABANEJEW. Kochendes W. in nicht zu großem Ueberschuß liefert dasselbe Oxychlorid. PÉLIGOT; SABANEJEW. Zur Darst. übergießt man das Chlorid mit der 30-fachen Menge k. oder auch mit der dreifachen Menge h. W. und erwärmt in letzterem Falle das Gemenge einige Zeit auf 60 bis 70°. Das getrocknete Oxychlorid befreit man von

anhängendem $SbCl_3$ durch Waschen mit Ae. SABANEJEW. — Kann direkt aus Spießglanzglas dargestellt werden, wenn man 1 T. desselben mit 3.5 T. NaCl, 2.5 T. konz. H_2SO_4 (statt der beiden letzteren verwendet LIEBIG auch konz. HCl) und 2 T. W. gegen zwölf Stunden lang fast bis zum Sieden erhitzt, die Fl. mit soviel W. verd., daß gerade noch die B. eines Nd. vermieden wird, dann filtriert und durch Zusatz von mehr W. fällt. SCHEELE. BUCHHOLZ (*Taschenb.* **1806**, 18). — Bildet sich auch beim Eingießen von schmelzendem $SbCl_3$ in nicht zu viel sd. W., sowie beim Erwärmen der käsigen Ndd., welche durch Zusatz von 1 bis 3 T. W. zu 1 T. $SbCl_3$ erhalten werden. SABANEJEW, PÉLIGOT, sowie MAC IVOR (*Chem. N.* **32**, 229; *J. B.* **1875**, 220) beobachteten seine Ausscheidung aus h. Lsgg. von Sb_2O_3 in der gerade genügenden Menge HCl beim Erkalten. COOKE erhielt es beim Verd. von Lsgg. des $SbCl_3$ in HCl und Weinsäure, wenn letztere in ungenügender Menge vorhanden war: eine Lsg., welche 2 g Sb in 30 ccm HCl enthält, gibt, wenn sie mit 5 g Weinsäure versetzt ist, beim Verd. mit W. sogleich eine Fällung; Lsgg., welche 7, 10 oder 20 g Weinsäure enthalten, lassen sich ohne Trübung bis zum Liter verdünnen. Aus den beiden ersteren scheidet sich jedoch das Oxychlorid beim Stehen kristallinisch aus, aus der letzteren beim Erhitzen, was auch bei den übrigen Vermehrung der Ausscheidung zur Folge hat. — WILLIAMS (*Chem. N.* **24**, 225; *J. B.* **1871**, 328) schreibt einem durch Einw. von sd. W. auf $SbCl_3$ dargestellten Oxychlorid eine der Formel $10Sb_4O_5Cl_2,SbCl_3$ entsprechende Zus. zu (gef. 75.66% Sb, 12.46% Cl); es ist indessen wahrscheinlich, das etwas anhaftendes Trichlorid den Körper verunreinigte. — Durch Erhitzen von $SbCl_3$ mit der zehnfachen Menge W. auf 200 bis 250° im geschlossenen Rohr erhielten MERZ u. WEITH (*Ber.* **13**, (1880) 210) nicht weiter untersuchte Kristalle. — Wird das Oxychlorid aus einer Fl. gefällt, welche H_2S enthält, so bildet es einen volumiösen, gelblichen Nd., der sich unter der Lsg. nach einigen Tagen in rote Kristalle verwandelt; dieses Oxychlorid enthält etwa 2% Sb_2S_3. MALAGUTI. — 2. Durch Erhitzen von 1 Mol. $SbCl_3$ mit 3 Mol. A. im Rohr auf 140 bis 150° nach: $4SbCl_3 + 5C_2H_5OH = Sb_4O_5Cl_2 + 5C_2H_5Cl + 5HCl$. SCHÄFFER; COOKE. — $SbCl_3$ vermag in der Siedehitze etwa 0.067 T. seines Gew. an Sb_2O_3 aufzulösen; die Lsg. erstarrt beim Erkalten zu einer perlgrauen krist. M., deren Zus. der Formel Sb_8OCl_{22} entspricht; ber. 54.65% Sb, 44.44% Cl; gef. 54.75% Sb, 43.96% Cl. Dieser Körper zerfällt bei der Behandlung mit A. unter B. von $Sb_4O_5Cl_2$, SCHNEIDER (*Pogg.* **108**, (1859) 411); W. WILLIAMS (*Chem. N.* **24**, (1871) 225).

Bildungswärme: 4Sb (fest) + 5 O (gasförm.) + 2Cl (gasförm.) = $Sb_4O_5Cl_2$ (fest) + 328.8 Kal. GUNTZ (*Ann. Chim. Phys.* [6] **3**, (1884) 57); OSTWALD (*Allgem. Chem.* II, 168).

Eigenschaften. — Weißes Pulver oder prismatische, bzw. tafelförmige Kriställchen des monoklinen Systems. Nach 1) in der Kälte dargestellt, seidenglänzende, schiefe Prismen mit Abstumpfungen an den stumpfen Ecken, BUCHHOLZ; JOHNSTON u. MILLER, SABANEJEW. Nach 1) aus weinsaurer Lsg. ausgeschieden, tafelförmige Kriställchen von etwa 1 mm. Durchmesser, meist zu Aggregaten vereinigt. Nach 2) stark glänzende Prismen, beiderseits meist gut begrenzt. — Monoklin prismatisch; a : b : c = 1,234 : 1 : 3.081; β = 121°2'. Beobachtete Formen: m{110}, am einen Ende: n{331}, o{111}, x{112}, y{113}, am anderen Ende meist noch c{00$\bar{1}$}, r{10$\bar{1}$} .Prismatisch spießiger Habitus. (110) : (1$\bar{1}$0) = *93°11'; (110) : (112) = *23°18'; (112) : (1$\bar{1}$2) = *67°53'; (00$\bar{1}$) : ($\bar{1}\bar{1}\bar{2}$) = 45°57'; (00$\bar{1}$) : ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) = 56°3'; (00$\bar{1}$) : (10$\bar{1}$) = 97°39'; (111) : (1$\bar{1}$1) = 80°15'. COOKE. GROTH (*Chem. Kryst.* I, 494). D. des bei gewöhnl. Temp. aus Weinsäurelsg. kristallisierten: 5.014. — Wird auch durch den Strom von 300 Bunsenelementen nicht zersetzt. LAPSCHIN TICHANOWITSCH (*Bull. Acad. Pétersb.* **4**, 81; *J. B.* **1861**, 51). Schm
hitzen ohne Zers. und zerfällt dann in $SbCl_3$ und Sb_2O
BANEJEW; die Zers. beginnt bei 320°; zu ihrer Vollend

bis zur Rotglut erhitzen. COOKE. Kaltes W. wirkt nicht sogleich ein; SABANEJEW; durch wiederholte Behandlung mit h. W. verliert es sämtliches Chlor. N. E. HENRY (*J. Pharm.* 12, (1826) 79), DUFLOS (*Schw.* 67, (1833) 268), MALAGUTI. Erhitzt man im geschlossenen Rohr mit W. auf 150°, so bildet sich prismatisches Sb_2O_3, DEBRAY (vgl. S. 678). Wss. Alkalien entziehen leicht sämtliches Cl (vgl. S. 679). — Löst sich in HCl und in Weinsäurelsg., SCHÄFFER; ist unl. in A. und Ae., SABANEJEW. Verwandelt sich beim Glühen mit S unter Entwicklung von SO_2 (und $SbCl_3$ oder Chlorschwefel?) in schwarzes Sb_2S_3. GROUVELLE (*Schw.* 33, (1821) 431). HNO_3 verwandelt in Antimonnitrat, H_2SO_4 in Sulfat. BUCHHOLZ. Oxalsäure verwandelt in Antimonyloxalat. BEHRENS (*Z. anal. Chem.* 30, (1891) 163).

	ber.	SCHNEIDER.	JOHNSTON nach 1.	DUFLOS nach 1.	BUCHHOLZ nach 1.	PÉLIGOT nach 1.	MAC. IVOR nach 1.
4Sb	481.2	76.11	76.82			76.5	76.19
5Cl	80	12.65					
2Cl	71	11.24	11.25	10.37	10.05	11.1	12.49
$Sb_4O_5Cl_2$	632.2	100.00					

SABANEJEW nach 1. Mittel von 6 Darst.	COOKE-RICHARDSON nach 1. Aus weinsaurer Lsg.	COOKE-RICHARDSON nach 2.	SCHNEIDER nach 3.	SCHÄFFER nach 2.
	76.10		76.14	75.83
			12.27 (Diff.)	
11.24	11.22	11.17	11.59	11.19 (Mittel)
			100.00	

d) $Sb_8O_{11}Cl_2$? — Wird durch viel W. aus $SbCl_3$ niedergeschlagenes $Sb_4O_5Cl_2$ unter der Rk-Fl., der etwas Weinsäure zugesetzt ist, längere Zeit (während eines Sommers) den Sonnenstrahlen ausgesetzt, so wird es teilweise kristallinisch. Die kleinen, nadelförmigen, glänzenden Kriställchen werden durch Schlämmen von dem amorphen Oxychlorid getrennt; sie enthalten 5.87 % Cl; ber. 5.88 %. U. Mk. zeigen sie einheitliches Aussehen; sie erscheinen als rhombische, vielleicht auch monokline Prismen. COOKE. — Einen Cl-Gehalt von 5.65 % fand SABANEJEW in einem amorphen Oxychlorid, welches er durch Zers. von $SbCl_3$ mit der hundertfachen Menge W. erhalten hatte. Diesem Körper läßt sich durch Behandlung mit W. nicht sämtliches Cl entziehen; nur durch anhaltendes Kochen läßt er sich völlig in Sb_2O_3 verwandeln. SABANEJEW.

Der auf Borneo in Hohlräumen von Antimon vorkommende *Sarawakit* scheint ein Antimonoxychlorid zu sein. Er bildet weingelbe bis grünlichgelbe, seltener farblose, stark glänzende Kriställchen, welche wahrscheinlich dem tetragonalen System angehören. FRENZEL (*Tschermak's Miner. Mitt.* 1877, 300; *J. B.* 1877, 1286).

B. *Oxychloride des fünfwertigen Antimons.* — Der durch Einw. von einem Mol. W. auf $SbCl_5$ entstehende Körper wurde von DAUBRAWA für $SbOCl_3$ gehalten, ist indessen nach ANSCHÜTZ u. EVANS als $SbCl_5,H_2O$ (vgl. S. 746) anzusehen.

a) Sb_3OCl_{13} *und* b) $Sb_3O_4Cl_7$. — Durch Erhitzen von 1 Mol. Sb_2O_5, (dargestellt aus $SbCl_5$ und H_2O) mit 3 Mol. $SbCl_5$ im geschlossenen Rohr auf 140° entstehen diese beiden Oxychloride. Man trennt sie durch Erhitzen des Rohres auf etwa 90°, bei welcher Temp. nur a) schmilzt und abgegossen werden kann. — a) bildet auf Thon im Vakuum getrocknet eine weiße, kristallinische Masse. Schmilzt bei 85°. Zerfällt beim Erhitzen bis zum Sieden unter Verflüchtigung von Cl und $SbCl_3$ und Hinterlassung von Sb_2O_5. Zerfließt rasch an der Luft und wird durch W. zersetzt. Ll. in Lsg. von Weinsäure, unl. in CS_2. — b), welches in geringerer Menge gebildet [illegible] gelbliche Kristalle von Schmp. 97.5°. W. WILLIAMS (*Cher*[illegible] *B.* 1871, 329).

		Williams.			Williams.
3Sb	43.39	43.46	3Sb	53.93	53.89
O	1.90		4O	9.44	
13Cl	54.71	54.75	7Cl	36.62	36.58
Sb_3OCl_{13}	100.00		$Sb_3O_4Cl_7$	100.00	

III. Antimon, Chlor und Stickstoff.

Uebersicht: A. Antimontrichlorid-Ammoniak, S. 754. — B. Ammoniumchlorid-Antimontrichlorid, S. 754. — Doppelverbb., welche $SbCl_4$ enthalten, S. 754. — D. Antimonpentachlorid-Ammoniak, S. 755. — E. Ammoniumchlorid-Antimonpentachlorid und ähnliche Verbb., S. 755. — F. Antimontrichlorid und Stickstoffdioxyd, S. 756. — G. Antimonpentachlorid und Oxyde oder Oxychloride des Stickstoffs, S. 756.

A. *Antimontrichlorid-Ammoniak.* a) $SbCl_3,NH_3$. — Bildet sich beim Erkalten von geschmolzenem $SbCl_3$ in einer NH_3-Atmosphäre. H. Rose; Déherain (*Compt. rend.* 52, 734; *J. B.* 1861, 150); bereits Grouvelle hatte beobachtet, daß NH_3 von $SbCl_3$ absorbiert wird; in festem Zustande geht diese Absorption sehr langsam vor sich. Rose. — Harte M., verliert beim Erhitzen sämtliches NH_3 und hinterläßt reines $SbCl_3$. Zerfließt auch bei langem Verweilen an der Luft nur langsam, viel langsamer als $SbCl_3$. Rose. HCl verwandelt in $SbCl_3,NH_4Cl$. Déherain.

		H. Rose.
$SbCl_3$	92.99	92.43
NH_3	7.01	7.57
$SbCl_3,NH_3$	100.00	100.00

b) $SbCl_3,2NH_3$. — Entsteht beim Einleiten von NH_3 in fl. $SbCl_3$ oder in erwärmtes $SbCl_3$. — Gelblichweißer, kaum kristallinischer Körper. Flüchtig und beständig. HCl verwandelt in $SbCl_3,2NH_4Cl$. Déherain.

c) $SbCl_3,3NH_3$. — Ist wahrscheinlich der Hauptbestandteil des Nd., welcher beim Einleiten von NH_3 in eine Lsg. von $SbCl_3$ in Aceton entsteht. Weiß, luftbeständig; entw. beim Erhitzen NH_3. Naumann (*Ber.* 37, (1904) 4332).

B. *Ammoniumchlorid-Antimontrichlorid.* a) $NH_4Cl,SbCl_3$. — Entsteht aus A. a) durch Addition von HCl. — Lange, farblose, wenig beständige, sehr zerfließliche Nadeln. Déherain.

b) $2NH_4Cl,SbCl_3$. — Kristallisiert aus einer Lsg. von 2 Mol. NH_4Cl und 1 Mol. $SbCl_3$. Jaquelain (*Ann. Chim. Phys.* 66, (1837) 128). Nach Poggiale (*Compt. rend.* 20, (1845) 1180; *Ann.* 56, (1845) 243) scheidet sich aus einer Mischung von NH_4Cl und $SbCl_3$ bei mäßiger Konz. zunächst die Verb. $3NH_4Cl,SbCl_3,1.5H_2O$ in rechtwinkligen Säulen und hierauf b) mit 1 Mol. H_2O aus. — 2. Aus A. b) und HCl. Déherain. — Nach 1) wasserfreie, farblose, sechsseitige Pyramiden, Jaquelain, desgl. nach 2), Déherain, jedoch mit 1 Mol. H_2O; Würfel oder Pyramidenwürfel, Poggiale. Wird an der Luft undurchsichtig und gelb wird durch viel W. zers. Poggiale.

			Jacquelain.
Sb	806.4	37.7	37.5
$2NH_4$	224.92	51.7	50.8
5Cl	1106.5	10.5	11.7
$2NH_4Cl,SbCl_3$	2137.82	99.9	100.0

C. *Doppelverbindungen, welche $SbCl_4$ enthalten.* a) $2NH_4Cl,SbCl_4$. — Nur in isomorpher Mischung mit der analogen Sn- oder Pt-Verb. erhältlich. Weinland u. Schmid (*Ber.* 38, (1905) 1084).

b) $3NH_4Cl,SbCl_3$; $NH_4Cl,SbCl_4$. — Wird dargestellt wie das Rb-Salz $2(3RbCl,SbCl_3)$; $2RbCl,SbCl_4$, entsteht aber auch, wenn $SbCl_3$ und $SbCl_5$ in beliebigen Verhältnissen vorhanden sind. Braune, glänzende, sechsseitige Blättchen. Weinland u. Schmid.

		Weinland u. Schmid.	
Sb	31.79	31.76	31.92
Cl	56.26	55.94	56.04
NH_4	11.95	11.39	11.89
$4NH_4Cl,SbCl_3,SbCl_4$	100.00	99.09	99.85

Fünfwertiges Sb: 8.22; 8.03. Ber. 7.95.

D. *Antimonpentachlorid-Ammoniak.* a) $SbCl_5,3NH_3$. — Bildet sich beim Einleiten von NH_3 in $SbCl_5$ unter Abkühlung; wird nicht abgekühlt, so entsteht A. b). — Roter Körper, liefert beim Erhitzen in einer Retorte ein Sublimat von $3NH_4Cl,SbCl_5$, während eine Fl. zurückbleibt, die zu Nadeln (wahrscheinlich von B. a)) erstarrt. Gibt mit Chlorwasserstoffsäure $3NH_4Cl,SbCl_5$. DÉHERAIN.

b) $SbCl_5,4NH_3$. — Bildet sich gleichzeitig mit a) als weiße, flüchtige Substanz. HCl verwandelt in $4NH_4Cl,SbCl_5$. DÉHERAIN.

c) $SbCl_5,6NH_3$. — $SbCl_5$ absorbiert NH_3 unter starker Wärmeentw. und verwandelt sich in einen braunen Körper, der bei schwachem Erhitzen ohne andere sichtbare Veränderung farblos wird und sich bei Luftabschluß sublimieren läßt; das Sublimat ist weiß. ROSE (*Pogg.* **24**, (1831) 165). Die Zers. durch W. verläuft nach: $SbCl_5,6NH_3 + 3H_2O = NH_4SbO_3 + 5NH_4Cl$. PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* **44**, (1830) 322).

		PERSOZ.	
$SbCl_5$	74.8	73.892	74.008
$6NH_3$	25.2	26.108	15.992
$SbCl_5,6NH_3$	100.0	100.000	100.000

Bei der Einw. von flüssigem NH_3 auf $SbCl_5,H_2O$ entsteht ein schneeweißes Kristallpulver, das in fl. NH_3 beträchtlich lösl. ist. Es enthält bedeutende Mengen NH_3, doch führte die Analyse zu keiner bestimmten Formel. ROSENHEIM u. JACOBSOHN (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 307).

E. *Ammoniumchlorid-Antimonpentachlorid und ähnliche Verbindungen.* a) $NH_4Cl, SbCl_5$. α) *Wasserfrei.* — Man erhitzt berechnete Mengen der Komponenten zwölf Stunden lang auf 230 bis 250° im zugeschmolzenen Rohr, wobei das Ganze fest wird. Einheitliche, kompakte weiße M. von körniger Struktur. Gibt beim Erhitzen auf 350° nicht etwa $SbNCl_2$, sondern zerfällt nach: $3(NH_4Cl,SbCl_5) = 3SbCl_3 + 8HCl + NH_4Cl + N_2$. FIREMAN (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 741).

β) *Mit 1 Mol. H_2O.* (*Ammoniummetachlorantimonat*). — Gleicht völlig dem analogen K-Salz, mit dem es auch isomorph ist. WEINLAND u. FEIGE (*Ber.* **36**, (1903) 251). War von WEINLAND u. SCHLEGELMILCH (*Ber.* **34**, (1901) 2633) für $NH_4SbCl_6,NH_4SbCl_5(OH)$ gehalten worden. — Rhombisch; a : b : c = 0.8909 : 1 : 0.7748. Oktaederartige Kombination von m {110}, q {011}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *83°32'; (110) : (011) = *65°57'. Keine Spaltbarkeit; Ebene der optischen Achsen {001}. STEINMETZ. GROTH (*Chem. Kryst.* I, 581).

		WEINLAND u. FEIGE.	
NH_4	4.90	4.9	
Sb	32.59	32.87	32.77
Cl	57.63	56.88	56.94
H_2O	4.88		
NH_4SbCl_6,H_2O	100.00		

b) $3NH_4Cl,SbCl_5$. — Aus $SbCl_5,3NH_3$ und HCl, sowie durch Erhitzen von $SbCl_5,3NH_3$; in letzterem Falle sublimiert die Verb. — Rote, hexagonale Blättchen. DÉHERAIN.

c) $4NH_4Cl,SbCl_5$. — 1. Aus $SbCl_5,4NH_3$ durch Einw. von HCl. — 2. Aus $SbCl_5$ und NH_4Cl. — Rötlichgelbe Würfel oder Oktaeder. DÉHERAIN.

d) $HSbCl_6,2NH_3$. — Man fügt zu der wss., frisch bereiteten Lsg. der Säure oder zu der mit Cl behandelten chlorwasserstoffsauren Lsg. von Sb_2O_5 einen Ueberschuß von NH_3, worauf das Salz innerhalb einer Minute auskristallisieren muß, wenn die Lsg. nicht zu verd. war. Muß sofort von der Mutterlauge getrennt werden. — Weißes, körnig kristallinisches Pulver, u. Mk. teilweise verzerrte, vierseitige [illegible] Die Lsg. in W. zeigt Opaleszenz und schwach [illegible] WEINLAND u. SCHMID (*Z. anorg. Chem.* [illegible]

	berechnet	WEINLAND u. SCHMID. gefunden.
Cl	57.76	56.88
Sb	32.64	32.45
NH_3	9.32	9.00

F. *Antimontrichlorid und Stickstoffdioxyd.* — $SbCl_3$ und NO_2 verbinden sich zu einem leicht zersetzlichen Körper. BESSON (*Compt. rend.* **108**, 1012; *J. B.* **1889**, 407). — Bei gew. Temp. absorbiert $SbCl_3$ nur wenig NO_2; in geschmolzenem Zustande färbt es sich aber im NO_2-Strom erst gelb, dann rot und behält beim Erkalten eine mehr oder weniger dunkle Farbe. Im Vakuum oder in Berührung mit häufig erneuerter, trockener Luft entweicht das Gas wieder vollständig. Dabei bildet sich keine chemische Verbindung, sondern nur eine Lsg., wie aus der Messung der Dampftension der mehr oder weniger gesättigten Lsg. hervorgeht. Bei 22.5° und 756 mm Druck beträgt die Tension der gesätt. Lsg. 491 mm. THOMAS (*Compt. rend.* **123**, (1896) 51). — Leitet man NO_2 in eine kalte Lsg. von $SbCl_5$ in $CHCl_3$ oder CS_2, so findet unter Erwärmung und Braunfärbung die Ausscheidung eines weißen Kristallpulvers statt, dessen Zus. der Formel $Sb_4O_{11}N_2Cl_4$ entspricht. Ber. 58.10% Sb, 21.32% O, 3.40% N, 17.18% Cl; gef. 57.88% Sb, 3.30% N, 17.04% Cl. — Zerfällt beim Erwärmen. Wird von W. zers.; dieses nimmt HCl daraus auf. Löst sich in HCl; fügt man KJ zu dieser Lsg., so findet Jodausscheidung statt. In der alkal. Lsg. entsteht durch $AgNO_3$ ein schwarzer Niederschlag. THOMAS (*Compt. rend.* **120**, (1895) 1115).

G. *Antimonpentachlorid und Oxyde oder Oxychloride des Stickstoffs.* a) $2SbCl_5,NO$. — $SbCl_5$ verbindet sich mit NO unter Wärmeentw. zu einem gelben, kristallinischen Körper dieser Zus. Man erhält ihn durch mehrstündiges Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° gut kristallisiert. Er verflüchtigt sich teilweise beim Erwärmen, der Rest zerfällt unter Hinterlassung von Sb_2O_4. Durch W. wird er unter B. von NO und NO_2 zers. BESSON.

b) $3SbCl_5,2NO_2$. — Die Vereinigung der Komponenten vollzieht sich unter Wärmeentw. Hellgelber Körper, der durch Erhitzen auf 100° im geschlossenen Rohr kristallinisch wird. Verflüchtigt sich beim Erhitzen unter teilweisem Zerfall. W. zers. unter Entw. von NO_2 und wenig NO. BESSON.

c) $SbCl_5,NOCl$. — Bildet sich bei längerem Einleiten der durch schwaches Erwärmen von Königswasser entstehenden Dämpfe in $SbCl_5$. — Schwefelgelbes, lockeres, hygroskopisches Pulver. Wird durch W. zers.; löst sich klar in weinsäurehaltigem Wasser. Verdampft beim Erhitzen ohne zu schmelzen unter Hinterlassung von wenig Sb_2O_5; die Dämpfe verdichten sich zu einer öligen Fl., welche in der Kälte erstarrt. R. WEBER (*Pogg.* **123**, (1864) 347).

	ber. für $SbCl_5,NOCl$	WEBER. gefunden.
Sb	33.07	31.57—31.60
Cl	58.63	57.61—58.00

d) $2SbCl_5,5NOCl$. — NOCl wirkt schon bei gewöhnl. Temp. heftig auf gepulvertes Sb ein; aus der entstehenden, tiefroten Lsg. scheidet sich nach Vertreibung des überschüss. NOCl ein citronengelber, kristallinischer Körper aus. Derselbe Körper bildet sich auch bei Einw. von NOCl auf $SbCl_3$. Er schmilzt beim Erhitzen und sublimiert dann in gelben Nadeln. SUDBOROUGH (*J. Chem. Soc.* **59**, 661; *C.-B.* **1891**, II, 524). Schmp. im geschlossenen Rohr 180°; aus der Höhe desselben geht hervor, daß die chemische Bindung ziemlich fest sein muß. VAN HETEREN (*Z. anorg. Chem.* 22, (1900) 278). Wird von W. zers. unter Entw. von NO und Abscheidung von Antimonoxychlorid. Ber. 26.01% Sb; gef. 26.21 und 26.24% Sb. SUDBOROUGH.

IV. Antimon, Chlor und Schwefel. A. $SbCl_5,SCl_4$. — 1. Bei Einw. von Cl auf Sb_2S_3 in gelinder Wärme entsteht eine braune Fl., ein Gemenge von $SbCl_3$ und Chlorschwefel (vgl. S. 708). Wird diese weiterhin längere Zeit mit Cl behandelt, so erhält man $SbCl_5,SCl_4$ als festen, weißlichen Körper. Da sich hierbei Wärme entwickelt, wodurch die Chloride zers. werden, so muß abgekühlt werden. H. Rose (*Pogg.* **42**, (1837) 532). Um den Körper vollständig von anhaftendem Chlorschwefel zu befreien, leitet man noch einige Zeit Cl unter schwachem Erwärmen darüber. Weber (*Pogg.* **125**, (1865) 78). — 2. Zu einer Lsg. von $SbCl_5$ in SO_2Cl_2 läßt man in der Kälte unter völligem Ausschluß von Feuchtigkeit Chlorschwefel von 68.9 % Cl zutropfen, wobei sich weiße Kristalle abscheiden. Dieselben werden in einem von Ruff u. Plato (*Ber.* **34**, (1901) 1749) beschriebenen Apparate abgesaugt, mit SO_2Cl_2 gewaschen und das überschüssige SO_2Cl_2 in einem Strome von CO_2 vertrieben. Ruff u. Fischer (*Ber.* **37**, (1904) 4515). — Weißes, nicht kristallinisches Pulver, Rose; feine, weiße Nadeln, Ruff u. Fischer. — Schmilzt beim Erhitzen unter Zerfall in Chlorschwefel, Cl und $SbCl_3$, welches letztere zurückbleibt. Rose. — In einer Cl-Atmosphäre schmilzt es bei 125 bis 126° zu einer gelben Flüss., und beginnt bei 150° zu sublimieren. Ruff u. Fischer. Zersetzt sich mit Wasser, Rose, äußerst heftig, Ruff u. Fischer, unter B. von H_3SbO_4, H_2SO_4, HCl und $H_2S_2O_3$. Löst sich in HNO_3 ohne Abscheidung von Antimonsäure. Absorbiert etwa $^2/_3$ seines Gewichts an NH_3. Rose.

	ber. von Ruff u. Fischer.	H. Rose.	Weber.		Ruff u. Fischer.
Sb	26.87	25.67	26.74	25.88	25.57
S	5.45	7.63	6.80	6.93	
9Cl	67.68	66.70	66.60	67.03	67.76
$SbCl_5,4SCl_4$	100.00	100.00	100.14	99.84	

Rose hatte den Körper für $SbCl_5,1.5SCl_4$ angesehen, indessen stimmen die von ihm selbst (vgl. oben) gefundenen Werte viel besser mit den für $SbCl_5,SCl_4$ berechneten überein. Die Formel $SbCl_5,1.5SCl_4$ würde erfordern: 21.49 % Sb, 8.61 % S, 69.90 % Cl. Außerdem spricht für die Zus. $SbCl_5,SCl_4$ die Existenz einer analogen Se-Verb. (vgl. S. 758).

Eine Verb., welche weniger Cl enthält, sich also etwa von S_2Cl_2 ableitet, ließ sich nicht erhalten. Ruff u. Fischer.

B. *Sulfochloride des dreiwertigen Antimons.* a) $SbSCl,7SbCl_3$. — Eine Lsg. von Sb_2S_3 in sd. $SbCl_3$ (1 T. löst sich in 15 T.) erstarrt beim Erkalten zu einer kristallinischen M.; gießt man vom teilweise Erstarrten ab, so gelingt es bisweilen, gut ausgebildete Kristalle zu erhalten. — Gelbe, durchsichtige, rhombische Prismen. Zerfällt bei anhaltendem Erhitzen in $SbCl_3$ und schwarzes Sb_2S_3. Zerfließt an der Luft zu einer anfangs klaren, später trüben Flüssigkeit. W. zersetzt unter Abscheidung eines hellgelben Pulvers. Alkohol bildet d). Schneider (*Pogg*, **108**, (1858) 407).

			Schneidr.
8Sb	962.4	54.1	54.06
S	32	1.8	1.83
22Cl	781	44.1	44.06
$SbSCl,7SbCl_3$	1775.4	100.0	99.95

Nach Liebig scheiden sich aus einer h. Lsg. von Sb_2S_3 in einer solchen von $SbCl_3$ in HCl beim Erkalten gelbe und rote Kristalle aus.

b) SbSCl *oder* $Sb_4S_4Cl_4$. — Durch Einw. von trockenem H_2S auf nicht bis zum Schmelzen erwärmtes $SbCl_3$ erhält man bei Unterbrechung der Operation, ehe die HCl-Entw. aufhört, das Sulfochlorid b), beim Ueberleiten, bis kein HCl mehr entweicht, das Sulfochlorid c). Bei höherer Tem[illegible] sich Sb_2S_3. — Rotbraune, durchsichtige, leicht schmelzbar[illegible] in CS_2. Wird von SS. zers. Ouvrard (*Compt. ren*[illegible]

c) $Sb_4S_5Cl_2$. — Bildung vgl. bei b). Kleine, kaum durchsichtige Prismen Ouvrard.

d) $Sb_8S_{11}Cl_2$. — Entsteht bei der Behandlung von a) mit absol. Alkohol. Man trägt a) in absol. A. ein und wäscht den sich bildenden Nd gründlich aus. In den A. geht hauptsächlich $SbCl_3$ über, aber auch etwas Sb_2S_3, wohl als Sulfochlorid; W. fällt daraus einen lichtgelben, schwefelhaltigen Nd. — Amorphes, rötlichgelbes, stark abfärbendes Pulver. Zerfällt beim Erhitzen in $SbCl_3$ und Sb_2S_3. Verd. HCl zersetzt bei gewöhnl. Temp. allmählich unter Abscheidung von schwarzem Sb_2S_3, während $SbCl_3$ gelöst wird; Erhitzen beschleunigt diesen Vorgang. Konz. HCl löst beim Erwärmen völlig unter Entw. von H_2S. Schneider.

			Schneider.
8Sb	962.4	69.41	69.29
11S	352	25.53	25.18
2Cl	71	5.16	5.34
$Sb_8S_{11}Cl_2$	1385.4	100.00	99.81

Das durch H_2S aus chlorwasserstoffsauren Lsgg. von $SbCl_3$ gefällte, lebhaft gelbrote Sb_2S_3 enthält durch Auswaschen nicht zu entfernendes Cl; der Körper schwärzt sich schon beim Erwärmen im Wasserbade unter Abgabe von $SbCl_3$; bei stärkerem Erhitzen verflüchtigen sich $SbCl_3$, etwas H_2O und H_2S, während 90% Sb_2S_3 zurückbleiben. Gmelin (5. Aufl. d. B., Bd. II, S. 774). Auch bei einem Ueberschuß von H_2S enthält der Nd. $SbCl_3$, welches beim Erhitzen entweicht. Johnston (*N. Edinb. Phil. J.* 18, 43). — Vgl. Darst. von amorphem Sb_2S_3, S. 703.

Ueber die bei B. dieser Sulfochloride auftretenden Wärmetönungen: Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [6] 10, 130; *C.-B.* 1886, 132).

C. *Sulfochlorid des fünfwertigen Antimons.* $SbSCl_3$. — 1. Bei Einw. von trockenem H_2S auf $SbCl_5$ bildet sich unter Erwärmung und Entw. von HCl eine kristallinische M. von $SbSCl_3$. Cloëz (*Ann. Chim. Phys.* [3] **30**, 374; *J. B.* **1850**, 319). — 2. Bei der Einw. von CS_2 auf $SbCl_5$ in der Kälte (vgl. S. 745). Bertrand u. Finot. — Weiße, kristallinische, leicht schmelzbare M. Zerfällt bei stärkerem Erhiten in S und $SbCl_3$. Ist an trockener Luft beständig; zerfließt an feuchter zu einer Fl., welche S verteilt enthält. W. zers. in Oxychlorid von Sb^{III} und S, Weinsäurelsg. unter Abscheidung von Sb_2S_3 und wenig Sb_2O_3. Cloëz.

V. Antimon, Chlor und Selen. A. $SbCl_5,SeCl_4$. — Durch Einw. von trockenem Cl auf eine erkaltete Schmelze von Sb und Se, welche etwas weniger Sb enthält, als der Zus. SbSe entspricht, entsteht zuerst eine braune Fl., die durch fortgesetztes Ueberleiten von Cl in eine weißliche M. übergeht; durch Aufstreichen auf Thon von überschüss. $SbCl_5$ zu befreien. — Gelblich weißes, trockenes Pulver, das an der Luft raucht und sehr rasch zerfließt. Nicht unzers. flüchtig; ll. in Wasser. Weber (*Pogg.* **125**, (1865) 81).

		Weber.	
Sb	23.20	23.56	24.58
Se	15.15	14.85	14.65
Cl	61.65	61.16	61.59
$SbCl_5,SeCl_4$	100.00	99.57	100.82

B. $SbCl_5,SeOCl_2$. — Die Komponenten mischen sich unter Erwärmung; beim Erkalten scheidet sich die Verb. in farblosen, nadelförmigen Kristallen aus, die auf Thon von der Mutterlauge befreit werden. Ist schmelzbar; zerfließt schnell an der Luft. Weber (*Pogg.* **125**, (1865) 328).

		Weber.
Sb	25.95	26.24
Se	16.95	16.12
O	3.47	
Cl	53.63	52.28
$SbCl_5,SeOCl_2$	100.00	

VI. Antimon, Chlor und Fluor. A. $SbFl_2Cl_3$. — Bildet sich bei der Einw. von $SbFl_3$ auf $SbCl_5$ bei Ggw. von überschüss. Cl nach: $2SbFl_3 + SbCl_5 + 4Cl = 3SbFl_2Cl_3$. — Weißer, leicht gelb gefärbter, kristallinischer Körper. Schmilzt bei 55° zu einer farblosen Fl., die leicht überschmolzen bleibt. Verflüchtigt sich schon bei gewöhnl. Temp. Die DD. ist bei 760 mm bis 200° normal, dann erfolgt Dissoziation, welche bei 360° vollständig ist. Verbreitet an der Luft dichte Dämpfe; mischt sich mit k. W. unter merklicher Erwärmung. Greift in der Kälte Glas nur wenig an. Reagiert heftig mit Ae., C_6H_6, $CHCl_3$, CCl_4; verkohlt Papier. Mit NH_3 entsteht $SbCl_3Fl_2,3NH_3$. SWARTS (*Bull. Acad. Belg.* [3] **29**, (1895) 874; Ref.: *Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 71; *J. B.* **1895**, 634). Vgl. auch S. 731.

B. $NH_4Cl,SbFl_3$. *Ammoniumchlorid-Antimontrifluorid.* — Bildung vgl. S. 732. — Sehr gut ausgebildete Kristalle. DE HAËN.

Antimon und Brom.

Uebersicht: A. $SbBr_3$, Antimontribromid, S. 759. — B. $SbBr_5$, Antimonpentabromid, S. 760. — C. Bromantimonsäuren, S. 761. — D. Antimonoxybromide, S. 761. — E. Ammoniumbromid-Antimontribromid, S. 761. — F. Ammoniummetabromantimonat, S. 761.

A. *Antimontribromid.* $SbBr_3$. — Sb vereinigt sich mit Br unter Feuererscheinung zu $SbBr_3$; das Metall schwimmt dabei in glühenden, geschmolzenen Kugeln auf dem Br umher. BALARD. — Zur Darst. fügt man unter Abkühlung zu in einer tubulierten Retorte befindlichem Br gepulvertes Sb in kleinen Anteilen im Ueberschuß und destilliert schließlich das Bromid ab. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* **38**, (1828) 322; *Pogg.* **14**, (1828) 112). Oder man setzt gepulvertes Sb im Ueberschuß zu einer Lsg. von 1 T. Br in 2 T. CS_2, ev. unter Abkühlung, und schüttelt bis zum Verschwinden des Br, worauf man zur Kristallisation verdunstet. NICKLÈS (*J. Pharm.* [3] **41**, 145; *J. B.* **1862**, 168); man kann auch zunächst den CS_2 und dann bei stärkerer Hitze das $SbBr_3$ abdestillieren. COOKE (*Proc. Am. Acad.* **13**, 52 u. 75; *J. B.* **1877**, 284; *Ber.* **13**, (1880) 951). — Zur Reinigung kristallisiert man das Bromid aus CS_2 um oder sublimiert es über Sb in einem CO_2-Strome. COOKE. — Bildungswärme aus den Elementen: 511.2 Kal. COHEN u. STRENGERS (*Chemisch Weekblad* **2**, 251, *C.-B.* **1905**, I, 1524). Sb (fest) + 3Br (gasförm.) = $SbBr_3$ (fest) + 76.9 Kal. GUNTZ (*Compt. rend.* **101**, 161; *J. B.* **1885**, 202).

Durch Sublimation farblose, nadelartige, spitzige, seidenglänzende, meist zu unregelmäßigen Bündeln vereinigte Kristalle ohne Endflächen. Rhombisch. a : b : c = 0.817 : 1 : 0.869. Aus CS_2 tafelförmige Kombination von a{100}, m{110}, b{010}, q{011}. (110) : (100) = 39°14'; (011) : (010) = 49° appr. COOKE. NICKLÈS beobachtete bei aus CS_2 kristallisiertem $SbBr_3$ flachprismatische Kristalle; doch lassen sich seine Messungen nicht mit denen von COOKE vereinbaren. GROTH (*Chem. Kryst.* I, 227). — $D.^{23}$ 4.148. COOKE. — Schmp. 94° SERULLAS, 90° KOPP (*Ann.* **95**, (1855) 352), 90° MAC IVOR (*Chem. N.* **29**, 179; *J. B.* **1874**, 230), 93° COOKE; das geschmolzene zeigt eine bräunliche Farbe, KOPP. $D.^{90}_{0}$ des geschmolzenen 3.641. — Sdp. 270°, SERULLAS; 275.4° (korr.), KOPP; 283°, MAC IVOR; 280°, COOKE; 275° bei 760 mm, 143 bei 11 mm Druck, ANSCHÜTZ u. WEYER (*Ann.* **261**, (1891) 297). — Spez. Wärme zwischen 33° und 0°: 0.0709, zwischen 0° und —21°: 0.0613, zwischen —21° und —80°: 0.0640. PEBAL u. JAHN (*Wied. Ann.* **27**, (1886) 584). — Dampfdichte 12.57, ber. 12.43. WORCESTER (*Proc. Am. Acad.* **1883**; *Wied. Ann. Beibl.* **8**, (1884) 91). — Kryoskopische Konstante 267. TOLLOCZKO (*Bull. Akad. Krakau* **1901**;

C.-B. **1901**, I, 989); 264, GARELLI u. BASSANI (*Atti dei Linc.* [5] **10**, I. 2… *J. Chem. Soc.* **80**, (1901) 373). — Frisch bereitet geruchlos. COOKE. — L… in CS_2, NICKLÈS. Wird von erwärmtem $AsBr_3$ zu einer durchsichtig… blaßgelben Fl. gelöst; ein Gemisch, das bei 47° schmilzt besitzt D… RETGERS (… *physik. Chem.* **11**, (1893) 339).

Zieht aus der Luft Feuchtigkeit an; W. zers. augenblicklich unter Abscheidung von Oxybromid (vgl. S. 761). SERULLAS. In Weinsäure löst es sich ohne Abscheidung von Oxybromid. COOKE. — NO ist ohne Einw. auf das in $CHCl_3$ gelöste $SbBr_3$. Beim Einleiten von NO_2 in eine solche Lsg. scheidet sich $2Sb_2O_5,N_2O_5$ (vgl. S. 698) ab. THOMAS. — HNO_3 greift bei gewöhnl. Temp. nicht an, beim Erwärmen zersetzt sie es unter Entw. von Br und Abscheidung von Antimonnitrat; auch H_2SO_4 wirkt erst beim Erwärmen. LÖWIG (*Repert.* **29**, 266). — Ueber Einw. von P vgl. Antimonphosphid, S. 768. — BBr_3 löst $SbBr_3$ ohne chemische Einw. TARIBLE (*Compt. rend.* **132**, (1901) 204). — Beim Erhitzen mit absol. A. entsteht Oxybromid (vgl. S. 761) COOKE. — Löst sich in wasserfreiem Ae.; die Lsg. trennt sich in zwei Schichten, deren untere klebrig ist und aus einer Verb. von $SbBr_3$ und Ae. besteht. Gibt eine Verb. mit Pyridin. HAYES (*J. Chem. Soc.* **24**, (1902) 360). Verbindet sich ferner mit Terpenen zu unbeständigen, roten oder violetten Körpern; auch das aus CS_2 umkristallisierte $SbBr_3$ ist mit einer violetten Substanz vermengt, welche aus einer Verb. von $SbBr_3$ mit einem Kohlenwasserstoff bestehen soll. NICKLÈS (*Compt. rend.* **52**, (1861) 396; *J. Pharm. Chim.* [3] **41**, (1862) 146; *J. prakt. Chem.* **83**, (1861) 259). — Von Verbb. mit Metallbromiden sind solche von K, Rb, Ca und Mg bekannt; in diesen stehen Metallbromid und $SbBr_3$ im Verhältnisse 1:1; 7:3 (bzw. 23:10) und 3:2. Die Doppelsalze der Alkalimetalle sind gelb, diejenigen der Erdalkalimetalle farblos. Sie werden durch W. zers.; einige lassen sich aus HBr umkristallisieren. Die Doppelsalze mit $CaBr_2$ und $MgBr_2$ zerfallen bei gewöhnl. Temp. in ihre Bestandteile.

COOKE fand 66.665 % Br im $SbBr_3$; über diese Analyse vgl. Atomgewichtsbest., S. 662.

B. *Antimonpentabromid.* $SbBr_5$. — Bildet sich bei der Einw. von SbH_3 auf eine chlorwasserstoffsaure Lsg. von Br in KBr, nach: $SbH_3 + 8Br = SbBr_5 + 3HBr$, sowie beim Lösen von $SbBr_3$ in einer chlorwasserstoffsauren Lsg. von KBr. BERTHELOT u. PETIT (*Compt. rend.* **108**, 546; *Ann. Chim. Phys.* [6] **18**, 67; *C.-B.* **1889**, I, 532). Wurde nicht isoliert; existiert jedoch in Lsg. Die Molekulargröße in sd. Br. erwies sich als einfach. BECKMANN (*Z. physik. Chem.* **46**, (1903) 853). — Die unter C) erwähnten Verbb. können als Doppelverbb. des $SbBr_5$ aufgefaßt werden.

C. *Bromantimonsäuren.* (Vgl. Chlorantimonsäuren, S. 747). a) *Allgemeines.* — In freiem Zustande ist nur die Metabromantimonsäure bekannt. Auch Derivate anderer Bromantimonsäuren sind nur in spärlicher Anzahl dargestellt worden. Es sind dies die Körper (Näheres über dieselben in den betr. Abschnitten):

1) $3CsBr,2SbBr_5,2H_2O$	2) $2BeBr_2,3SbBr_5,18H_2O$
3) $2AlBr_3,5SbBr_3,24H_2O$	4) $2[C_5H_5N,HBr],SbBr_5$
5) $2[C_9H_7N,HBr]SbBr_5$	6) $2[C_6H_5N(CH_3)_2.HBr],SbBr_5$

4) bis 6) würden sich von einer Pyrobromantimonsäure ableiten. Darstellung und Eigenschaften von 1) bis 3) wie die der Metabromantimonate (vgl. bei c).

b) $HSbBr_6,3H_2O$. (*Metabromantimonsäure*). — Kristallisiert leicht aus einer mit sehr viel Br versetzten Lsg. von $SbBr_3$ in sehr wenig konz. HBr über H_2SO_4. — Hygroskopische, unregelmäßige, sechsseitig schwarze Tafeln, welche an der Luft unter Uebergang in $SbBr_3$ ziemlich … W. zersetzt sogleich unter Abscheidung von Antimon… Atmosphäre beständiger. WEINLAND u. FEIGE (*Ber.* 3…

		Weinland u. Feige.	
Sb	18.33	18.5	18.1
Br	73.26	72.6	72.5
H	1.08	1.16	
O	7.33	7.24 (Diff.)	
$HSbBr_6,3H_2O$	100.00		

c) *Metabromantimonate.* — Man löst $SbBr_3$ in möglichst wenig rauchender HBr, D. 1.49, fügt das betreffende positive Bromid in ähnlichem Verhältnis hinzu, wie bei den Metachlorantimonaten (S. 749) beschrieben wurde, und vermischt schließlich mit Br in großem Ueberschuß. Darauf verdunstet man über H_2SO_4. — Man kennt folgende Metabromantimonate:

7) $KBr,SbBr_5,H_2O$ 8) $NH_4Br,SbBr_5,H$
9) $LiBr,SbBr_5,4H_2O$ 10) $NiBr_2,2SbBr_5,12H_2O$ (Vgl. Bd. V, 1)
11) $FeBr_3,3SbBr_5,14H_2O$ (Vgl. Bd. V, 2).

(für 7, 8, 9 vgl. d. Bd. an den entsprechenden Stellen).

Bei Anwendung von $BeBr_2$, $AlBr_3$ und CsBr entstehen nur die bei a) angeführten Salze. Mit anderen zwei- und dreiwertigen Metallen wurden überhaupt keine Verbb. erhalten. RbBr liefert hierbei eigentümlicherweise ein Salz des $SbBr_4$, nämlich $2RbBr,SbBr_4$ (vgl. daselbst.)

Die Antimonpentabromiddoppelsalze sind sämtlich schwarz und nur in ganz dünner Schicht dunkelrot durchscheinend. Sie kristallisieren zwar sehr gut, sind aber wesentlich unbeständiger, als die Salze des Pentachlorids. Die meisten dissoziieren an trockener Luft völlig in Br und das Tribromiddoppelsalz; in gewöhnlicher Luft werden sie feucht und erleiden dieselbe Zers. W. zers. alle sogleich unter Ausscheidung von Antimonsäure. Weinland u. Feige (*Ber.* **36**, (1903) 247).

D. *Antimonoxybromide.* — Es sind nur solche des dreiwertigen Sb bekannt. —

a) SbOBr oder $Sb_4O_4Br_4$. — Bildet sich wie das entsprechende Jodid (S. 765) in sehr geringer Menge bei der Einw. von Sonnenstrahlen bei Luftzutritt auf eine Lsg. von $SbBr_3$ in CS_2. — Bräunliches Pulver, verdankt seine Farbe wohl nur Verunreinigungen mit Zersetzungsprodd. des CS_2 und ist in reinem Zustande höchstwahrscheinlich farblos. Seine Natur geht daraus hervor, daß es, wie das entsprechende Oxyjodid (S. 765), beim Erhitzen in zwei Phasen zerfällt, unter schließlicher Hinterlassung von Sb_2O_3. Cooke (*Proc. Am. Acad.* **13**, (1877) 104).

b) $Sb_4O_5Br_2$. — 1. Beim Erhitzen von $SbBr_3$ in absolutem Alkohol im geschlossenen Rohr auf 160°. Eine Steigerung der Bromidmenge gegenüber dem A. hat nicht, wie beim Chlorid, die B. von a) zur Folge. Cooke. — 2. Entsteht bei der Zers. von $SbBr_3$ mit k. Wasser. Cooke. Mac Ivor behandelt das durch k. und h. W. ausgeschiedene Oxybromid nach dem Trocknen mit CS_2, um beigemengtes $SbBr_3$ zu entfernen. Nach Serullas läßt sich dem durch W. gefällten Oxybromid durch wiederholtes Auswaschen mit W. sämtliches Br entziehen. — Nach 1) schöne, monokline Kriställchen, nach 2) weißes Pulver, Cooke, Mac Ivor. Zerfällt beim Erhitzen auf 300° in $SbBr_3$ und Sb_2O_3. Mac Ivor. Hält beim Erhitzen hartnäckig W. zurück und gibt es erst ab, wenn schon $SbBr_3$ entweicht. Serullas. — Cooke fand 21.96 bzw. 21.54 % Br; ber. 22.22 %.

E. *Ammoniumbromid mit Antimontribromid.* a) $7NH_4Br,3SbBr_3$. — Hellgelbe, hexagonale Platten, ll. in absol. Alkohol. Caven (*Proc. Chem. Soc.* **21**, 187; *C.-B.* **1905**, II, 293).

b) $3NH_4Br,2SbBr_3$. — Gelbe Prismen, ll. in absol. Alkohol. Caven.

F. *Ammoniummetabromantimonat.* NH_4SbBr_6,H_2O *oder* $NH_4Br,SbBr_5,H_2O$. — Darst. und Eigenschaften vgl. oben. Analog dem K-Salz (S. 795). Feige (*Ber.* **36**, (1903) 256).

		Weinland u. Feige.	
NH_4	2.84	2.8	
Sb	18.90	19.00	19.12
Br	75.42	75.11	74.86
H_2O	2.83		
NH_4SbBr_6,H_2O	99.99		

Antimon und Jod.

Uebersicht: I. Antimonjodide, S. 762. — II. Antimonoxyjodide, S. 765. — III. Antimon, Jod und Stickstoff, S. 766. — IV. Antimon, Jod und Schwefel, S. 767.

I. Antimonjodide. A. SbJ_3. *Antimontrijodid.* a) *Bildung und Darstellung.* — 1. Sb vereinigt sich mit J bei gewöhnl. Temp. unter starker Wärmeentw., beim Zusammenbringen größerer Mengen zuweilen unter heftiger Explosion, zu SbJ_3. Brandes (*N. Br. Arch.* **14**, 135; **17**, 283; **21**, 319). — Zur Darst. fügt man das gepulverte Sb in kleinen Anteilen zum J, wobei Verflüssigung eintritt, und trennt das entstandene Jodid durch Sublimation bei Luftabschluß vom überschüssigen Sb. Brandes; Serullas (*J. Pharm.* **14**, (1828) 19); Berthemot (*J. Pharm.* **14**, (1828) 615). Oder man erwärmt eine konz. Lsg. von J in CS_2 mit fein gepulvertem Sb bis zum Verschwinden der J-Farbe, worauf beim Verdunsten der grünlichgelben Fl. das Jodid in roten Blättern auskristallisiert. Nicklès (*J. Pharm.* [3] **41**, 147; *J. B.* **1862**, 168); Cooke (*Proc. Am. Acad.* **13**, 55 u. 77; *J. B.* **1877**, 284). Oder man verreibt in einem Mörser 1 T. Sb und 2 T. J mit etwas Alkohol und sublimiert. Perrier u. Lebrument (*B. Chim. appl.* **4**, (1862) 254). Man reinigt das Jodid durch Umkristallisieren aus CS_2 oder besser durch Sublimation in einem CO_2-Strome bei 180 bis 200°. Cooke. — 2. Durch Erhitzen von 1 Mol. Sb_2S_3 mit 6 At. Jod; dabei entstehen gleichzeitig Sulfojodide (vgl. S. 767). Führt man die Rk. in einem Kolben aus, so setzt sich das Jodid in dessen unterem Teile an, während in den oberen Teilen sich Jodid und Sulfojodid verdichten. Schneider (*Pogg.* **109**, (1860) 610). — 3. Durch Erhitzen von Antimonsulfat mit KJ. Mac Ivor (*Chem N.* **29**, (1874) 255; *Bull. soc. chim.* [1] **22**, (1874) 266). — 4. Durch Zufügen von KJ zu einer Lsg. vom $SbCl_3$ in Aceton. Naumann (*Ber.* **37**, (1904) 4333). — Bildungswärme: Sb (fest) + 3J (gasförm.) = SbJ_3 (fest) + 45.4 Kal. Guntz (*Compt. rend.* **101**, 161; *J. B.* **1885**, 202).

b) *Physikalische Eigenschaften.* — *Trimorph: trigonal, rhombisch und monoklin,* Cooke; vorwiegend tritt es *trigonal* auf, nur unter besonderen Umständen beobachtet man die B. der anderen Modifikationen. Die *rhombische* Form erhält man bei der Sublimation des trigonalen SbJ_3 bei 114° oder gerade über seinem Schmp., 167°, in einem ziemlich starken CO_2-Strome. Zur Darst. des *monoklinen* Jodids setzt man die Lsg. des trigonalen in CS_2 etwa 14 Stunden dem direkten Sonnenlichte aus; hierbei scheidet sich Oxyjodid ab und das in Freiheit gesetzte J färbt die Lsg. dunkel. Man beseitigt das J durch Destillation der Fl. im Wasserbade bei möglichst niederer Temp. unter Nachfüllung des verdampfenden CS_2, löst den Rückstand in CS_2 und läßt freiwillig verdunsten; zuerst scheidet sich das trigonale Jodid aus und aus der Mutterlauge das monokline in geringer Menge. Ohne Einfluß auf die B. des monoklinen SbJ_3 ist der Gehalt der Lsg. an J oder Oxyjodid; bei Anwendung von unreinem CS_2 entsteht es nicht und ebenso wenig, wenn der CS_2 *vor* der Lsg. den Sonnenstrahlen ausgesetzt war. Ihre B. beruht auf einer Beladung der Mol. des SbJ_3 mit der durch die Einw. der Sonnenstrahlen entstandenen Zers.-Prod. des CS_2. Cooke.

α) *Trigonales.* — Aus CS_2-Lösung bei Ueberschuß von Jod herrschen die Rhomboëder {100} und {110} gegen die Basis {111} vor. In den

Winkelangaben herrschen Widersprüche. Sehr starke negative Doppelbrechung. GROTH (*Chem. Krist.* I, 227). — Das aus heißgesättigter Lsg. in CS_2 beim Erkalten sich ausscheidende Jodid bildet kleine, blattartige, scharf ausgebildete Kristalle; kristallisiert es bei langsamer Verdunstung einer k. gesättigten Lsg., so bildet es dickere, tafelartige Kristalle. SCHNEIDER. Enthält die CS_2-Lsg. viel J, so zeigen die Kristalle eine stärkere Entw. nach der Vertikalachse, und die Basis ist dann oft sehr verkleinert; auch reihen sich die Kristalle in diesem Fall häufig zu sechsstrahligen Sternen aneinander. Das sublimierte SbJ_3 bildet dünne, breite Blätter. COOKE. — *Rubinrot*, je nach Art der Darst. mehr oder weniger dunkel, gepulvert zinnoberrot, SERULLAS; braunrot, MAC IVOR (*J. Chem. Soc.* **29**, 328; *J. B.* **1876**, 269), metallglänzend. An der Luft bekommt es bald einen Stich ins Gelbliche infolge der B. von Oxyjodid. COOKE. D. 4.676 bei mittlerer Temp., verglichen mit W. von 4°, SCHRÖDER. $D.^{24}$ 4.848, COOKE, 5.01 bei mittlerer Temp., BÖDEKER. — Schmp. 167°, COOKE, 164.4° (korr.) MAC IVOR, schmilzt zu einer dunkel granatroten Fl. SERULLAS. — Verflüchtigt sich bereits merklich nahe bei 100°, COOKE, schon wenig über seinem Schmp., BERTHEMOT, vollständig bei 180 bis 200° im CO_2-Strome. COOKE. — Sdp. zwischen 414 und 427°, CARNELLEY u. WILLIAMS (*J. Chem. Soc.* **33**, 281; *J. B.* **1878**, 36), zwischen 400.4 und 400.9° bei 758.5 mm Druck, COOKE u. BENNET (*Chem. N.* **44**, 255; *J. B.* **1881**, 1074). Der Dampf ist orangerot. Einen etwaigen Stich ins Violette verdankt er einem Gehalt an J-Dampf. MAC IVOR. — Dampfdichte 17.59, WORCESTER (*Proc. Am. Acad.* 1883; *Wied. Ann. Beibl.* **8**, (1884) 91); berechn. 17.29. — Molekulargew.-Bestst. nach der Gefrierpunktsmethode in $AsBr_3$ ergaben ein mindestens dreifaches Mol.-Gew. WALDEN (*Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 377); ebenso waren die Best. in $SbCl_3$ anormal. BECKMANN (*Z. anorg. Chem.* **51**, (1906) 109); auch in sd. $AsCl_3$ und PCl_3 war das Mol.-Gew. zu niedrig. BECKMANN. — Leitfähigkeit in $AsBr_3$ nach WALDEN: $v = 100$; $\mu = 0.104$ bei 33°. — Löst sich in wss. Weinsäure ohne Abscheidung von Oxyjodid. COOKE. Lösl. in CS_2, in geringen Mengen in der Kälte, reichlicher in der Wärme, mit gelber Farbe. SCHNEIDER, COOKE; löst sich in CH_2J_2 zu einer schwarzen, undurchsichtigen Fl., die in dünnen Schichten dunkel weinrot ist. 100 T. CH_2J_2 lösen bei 12° 11.3 T. SbJ_3; $D.^{12}$ dieser Lsg. 3.453; beim Erwärmen löst sich SbJ_3 reichlicher, kristallisiert aber beim Erkalten wieder aus. RETGERS (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 344). Ll. in erwärmtem $AsBr_3$ zu einer dunklen, weinroten Fl., die bald undurchsichtig wird; $D.^{40}$ einer solchen gesättigten, bei 37° erstarrenden Lsg. 3.720; diese ist imstande, viel AsJ_3 zu lösen, worauf der Schmp. auf 31° fällt, während die D. auf 3.801 steigt. Durch Vermischen dieser letzteren Lsg. mit einer solchen von AsJ_3 in CH_2J_2 lassen sich Flüssigkeiten darstellen, welche bei mittlerer Temp. (etwa 20°) D. 3.70 zeigen. RETGERS (*Z. physik. Chem.* **11**, (1893) 340). — SbJ_3 ist wl. in $CHCl_3$, nicht in CCl_4, etwas (beim Erhitzen im Rohr auf 250°) in schmelzendem C_2Cl_6 mit dunkelbrauner Farbe; die letztere Fl. erstarrt beim Erkalten zu einer gelben M., aus der sich bald SbJ_3 in roten Kristallen ausscheidet (vgl. das rhombische Jodid). MAC IVOR. Verhalten gegen A. und Ae. vgl. bei „Chem. Verh.". C_6H_6 löst mit gelber Farbe, MAC IVOR, mit roter Farbe, RETGERS. Unl. in Terpentinöl. MAC IVOR. Unl. in Petroleum. COOKE.

β) *Rhombisches.* — Dünne, *grünlichgelbe*, durchsichtige Plättchen, gebildet aus Rhomben von 60° und 82°, entsprechend zwei Prismen {110} und {120}; beide treten allein und in Kombinationen auf. Die Supplementswinkel der zahnartig aneinandergereihten Rhomben von 60° sind meist abgestumpft. Isomorph mit $SbBr_3$ und $SbCl_3$. — Verwandelt sich beim Erhitzen auf 114° und darüber plötzlich in die trigonale Form. Bei 112° findet die Umwandlung noch nicht statt. Die Rotfärbung beginnt an einem Ende des

Kristalls und schreitet schnell fort; kühlt man schnell ab, so gelingt es, die Umwandlung aufzuhalten. Aeußerlich verändert sich nur die Farbe des Körpers, man erkennt seine Strukturänderung an dem Uebergang der optisch zweiachsigen Kristalle in optisch einachsige. Vergleicht man die Schmpp. der Halogenverbb. des Sb, ($SbCl_3$: 72°; $SbBr_3$: 93°; SbJ_3: 167°), so findet man als Differenz zwischen den Schmpp. des $SbCl_3$ und $SbBr_3$ 21°, als Differenz zwischen $SbBr_3$ und SbJ_3 74°; würde die letztere Differenz gleichfalls 21° betragen, so läge der Schmp. des SbJ_3 bei 114°, also bei derjenigen Temp., bei welcher das rhombische Jodid in das trigonale übergeht. Cooke nimmt an, daß das rhombische Jodid bei 114° schmilzt, und daß dann die freigewordenen Moleküle sich in die stabilere trigonale Form umlagern. Nach Cooke entsteht die rhombische und monokline Modifikation durch *An*einanderlagerung von je 3 Mol. SbJ_3, während die trigonale durch *Ueber*einanderlagerung je dreier Mol. gebildet wird. — Löst sich in CS_2 mit grünlichgelber Farbe.

γ) *Monoklines.* — Die Kristalle zeigen prismatische oder tafelförmige Form, die erstere mehr, wenn sie sich aus jodhaltigen Lsgg. ausgeschieden haben. a : b : c = 1.6408 : 1 : 0.6682; β = 109°44'. Beobachtete Formen: c{001}, m{210}, p{110}, q{011}, a{100}, o{21$\bar{1}$}. Tafelförmig bisprismatisch. (210) : (2$\bar{1}$0) = *75°21'; (001) : (210) = *74°30'; (001) : (211) = *53°50'; (21$\bar{1}$) : (2$\bar{1}\bar{1}$) = 61°36'; (011) : (0$\bar{1}$1) = 64°20'. Sehr deutliche Spaltbarkeit nach c. Cooke. Groth (*Chem. Krist.* I, 227). — *Grünlichgelb,* wie die rhombische Form, auch *citronengelb.* Dunkelbraune Kristalle enthalten freies Jod. — D.[22] 4.768. Geht beim Erhitzen auf 125° unter allmählichem Dunkelwerden in die trigonale Form über; in einzelnen Fällen ist die Verwandlung auch eine plötzliche. Mit J verunreinigte Kristalle werden schon im Wasserbade umgewandelt. Aus der gelben Lsg. in CS_2 scheidet sich beim Verdunsten der größte Teil des Jodids in trigonaler, der kleinere wieder in monokliner Form aus. Cooke.

c) *Chemisches Verhalten.* — Läßt sich im H-Strom unzers. destillieren. Mac Ivor. — Die drei Modifikationen werden an der Luft, namentlich wenn sie dem Lichte ausgesetzt sind, schon bei gewöhnl. Temp. ziemlich rasch undurchsichtig, infolge von B. eines Ueberzuges von Oxyjodid und Verflüchtigung von J. Frisch im CO_2-Strom sublimierte Proben besaßen einen mittleren J-Gehalt von 76.05 %; waren dieselben aber aus CS_2 umkristallisiert, so enthielten sie nur 75.83 %. Wird SbJ_3 zum Sd. erhitzt und kommt sein Dampf mit der Luft in Berührung, so findet sofort B. von Oxyjodid statt und violetter J-Dampf tritt auf. Cooke. Verdampft man es im O-Strome, so verbrennt es unter B. von Sb_2O_3. Mac Ivor. — Das Verhalten der CS_2-Lsgg. gegen Luft und Licht vgl. SbOJ. — W. zersetzt unter Abscheidung eines gelben Oxyjodides und B. einer roten Fl., welche eine Lsg. von SbJ_3 in HJ darstellt. Serullas. — NO ist ohne Einw. auf in $CHCl_3$ gelöstes SbJ_3. Beim Einl. von NO_2 in eine Lsg. von SbJ_3 in Ae. scheidet sich $2Sb_2O_5,N_2O_5$ (vgl. S. 698) aus. Thomas (*Compt. rend.* **120**, (1895) 1117). — Wss. NH_3 verwandelt in ein gelblich weißes Pulver. Brandes. — HNO_3 zersetzt SbJ_3 rasch unter Abscheidung von J; eine solche von D. 1.2 wirkt nicht sogleich ein, greift aber schon nach kurzer Zeit das Jodid heftig an; konzentriertere SS. zers. sogleich. Mac Ivor. — Beim Ueberleiten von H_2S bei 150° entsteht SbSJ, Ouvrard. — Konz. H_2SO_4 zersetzt schon bei gewöhnl. Temp. unter Ausscheidung von Jod, Brandes; eine S. mit einem W.-Gehalt von etwa 17 % wirkt in der Kälte nicht ein, heftig aber schon bei mäßigem Erwärmen. Mac Ivor. — In flüssigem Cl entsteht ein unl. Rk.-Prod. Beckmann (*Z. anorg. Chem.* **51**, (1906) 99). Gasförmiges Cl führt in $SbCl_3$ über, Br in $SbBr_3$, gleichzeitig wird ClJ bzw. BrJ gebildet. Durch schmelzendes ClJ wird SbJ_3 in $SbCl_3$ verwandelt. Mac Ivor. — Löst sich in konz. HCl in [illegible]r Kälte ohne Zers. zu einer gelben Fl., aus welcher W. ein weißes Oxyjodid [illegible]t; erhitzt man, so entsteht SbJ_3, und Wasser fällt einen weißen N[illegible] [illegible]. Brandes, Mac Ivor. — Wss. HJ löst mit gelber Farbe. Mac Iv[illegible]

— Durch k., absol. A. wird die Hauptmenge des Jodides in ein unl. Oxyjodid (vgl. S. 766) verwandelt, der kleinere Teil mit brauner Farbe gelöst. MAC IVOR, COOKE; ebenso wirkt absol. Aether. MAC IVOR. Nach NICKLÈS ist SbJ_3 in A. und Ae. unl. und wird auch beim Erwärmen im geschlossenen Rohr auf 100° nicht verändert. 80%iger A. führt teilweise in gelbes Oxyjodid über. SERULLAS. — Alkalihydroxyde und -karbonate zers. vollständig unter Abscheidung von Sb_2O_3. NICKLÈS, SCHNEIDER.

Mit Metalljodiden verbindet sich SbJ_3 zu kristallinischen Doppelsalzen, in denen Metalljodid und SbJ_3 in den Verhältnissen 3 : 4, 1 : 1, 3 : 2, 2 : 1, oder 4 : 1 stehen. Man kennt solche von Jodiden der Alkali- und Erdalkalimetalle und vom AlJ_3. Sie werden dargestellt durch Auflösen von SbJ_3 in der konz. Lsg. des betreffenden Metalljodides und Verdunsten bei gewöhnl. Temp., SCHÄFFER (*Pogg.* **109**, (1860) 610); WELKOW (*Ber.* **7**, (1874) 804), oder durch Behandlung von Sb mit einer Lsg. von J in A. bei Ggw. des betreffenden Metalljodids. NICKLÈS. Sie bilden meist schwarze, rot durchscheinende Kristalle. Erhitzt man sie, so verflüchtigt sich SbJ_3, während das Metalljodid zurückbleibt. W. zers. sie sämtlich unter Abscheidung von Oxyjodid. Konz. H_2SO_4 zers. unter Abscheidung von J. CS_2 entzieht den Salzen das SbJ_3. Sie lösen sich in HCl sowie in Essigsäure mit gelber Farbe, in Weinsäure farblos. SCHÄFFER. W., welches mit einem Haloidsalz gesättigt ist, zers. nicht. NICKLÈS.

	ber. SCHNEIDER.		BRANDES nach 1)	SCHNEIDER nach 2)	COOKE Trigonal.	COOKE Rhombisch.	COOKE Monoklin.
Sb	120.3	24	25.5	24.37			
3J	381	76		75.53	76.07	76.16	75.72
SbJ_3	501.3	100		99.90			

B. SbJ_5. *Antimonpentajodid.* (?) — Man erhitzt Sb mit überschüssigem J im geschlossenen Rohr einige Stunden lang zum Schmelzen und beseitigt sodann das überschüssige J durch Erhitzen auf 130°. — Homogene, kristallinische M. von dunkelbrauner Farbe. Schmilzt zwischen 78 und 79°. Dissoziiert schon bei mäßiger Temp.-Erhöhung. Wird von W. zers. Vgl. AsJ_5, S. 506. PENDLETON (*Chem. N.* **48**, 97; *J. B.* **1883**, 411). — Nach MAC IVOR (*Chem. N.* **86**, 223; *C.-B.* **1902**, II, 1441) liegt in dem von PENDLETON erhaltenen Prod. ein Gemisch von SbJ_3 und J_2 vor, was sich aus seinem Verhalten gegen CS_2, $CHCl_3$ und W. ergibt. (Hierfür spricht auch der niedrige Schmp. EPHR.). — Die Angabe von VAN DER ESPT (*Arch. Pharm.* [2] **117**, (1864) 115), daß SbJ_5 durch Sublimation von 1 T. Sb und 5 T. J in Form von glänzenden, roten Platten entstehe, wurde von MAC IVOR (*J. Chem. Soc.* **29**, (1876) 328) nicht bestätigt; es bildet sich lediglich Trijodid.

II. Antimonoxyjodide. — Es sind nur solche des dreiwertigen Sb bekannt. A. SbOJ *oder* $Sb_4O_4J_4$. — Scheidet sich aus einer Lsg. von SbJ_3 in CS_2 aus, welche bei Ggw. von Luft den direkten Sonnenstrahlen ausgesetzt wird; gleichzeitig färbt sich die Lsg. infolge der Abspaltung freien Jods tief violett. Die blauen und violetten Strahlen des Sonnenlichts sind am wirksamsten, während die roten und gelben die gelbe Farbe der Lsg. kaum verändern; auch Mg-Licht bewirkt die Rk. Im Dunkeln verändert sich die Lsg. bei Zutritt gewöhnlicher Luft nicht, bei Zutritt von ozonisierter Luft findet Zers. statt. Neben diesem Oxyjodid fällt gleichzeitig in geringer Menge das O-reichere Oxyjodid B) aus. — Amorphes, gelbes oder gelbbraunes Pulver. Beim Erhitzen im CO_2-Strom beginnt bei 150° SbJ_3 zu sublimieren; steigert man die Temp., so hört nach einigem Erhitzen auf 200° die Verflüchtigung von SbJ_3 auf, und der Rückstand erleidet bei weiterem Erhitzen bis auf 350° keine Zers. Er besitzt dann die Zus. von B). COOKE. — Gef. in drei verschiedenen Proben: 40.94; 42.56; 46.15% J; ber. 48.29%. COOKE.

B. $Sb_4O_5J_2$. — 1. Fällt beim Eingießen einer Lsg. von SbJ_3 in HJ in sd. W. nieder. Gelbes Pulver, langsam lösl. in Weinsäure. MAC IVOR. — 2. Bildet sich beim Erhitzen von A) auf 200° (vgl. oben). — Gelbbraunes Pulver. Ist beim Erhitzen im CO_2-Strome bis auf 350° beständig, bei

schwacher Rotglut sublimiert SbJ_3 und im Rückstand bleibt kristallinisches Sb_2O_3 (regulär und rhombisch). Unterbricht man den Versuch, ehe vollständige Zers. eingetreten ist, so findet man im Rückstand u. Mk. neben den glänzenden, farblosen Kristallen von Sb_2O_3 auch gelbe Kristalle von monoklinem Habitus, welcher mit dem des entsprechenden Oxychlorids (S. 751) übereinstimmt. Letztere sind das Oxyjodid in kristallisierter Form. Cooke.

	ber. Mac Ivor	Mac Ivor nach 1)		Cooke nach 2)
Sb	59.37	58.83	59.24	
J	30.90	31.07	30.81	32.99
O	9.73	10.10 (Diff.)	9.95	
$Sb_4O_5J_2$	100.00	100.00	100.00	

C. *Einwirkungsprod. von Wasser auf SbJ_3.* — Das sich hierbei ausscheidende, blaßgelbe Oxyjodid hat eine wechselnde Zus. je nach der Menge und Temp. des zur Zers. und zum Auswaschen verwendeten W. Durch fortgesetztes Auswaschen mit W. läßt sich ihm sämtliches Jod, Serullas, nur der größere Teil, Berthemot, entziehen. Beim Trocknen hält es hartnäckig W. zurück, das es erst bei einer Temp. abgibt, bei welcher bereits Zers. stattfindet. Bei stärkerem Erhitzen zerfällt es in SbJ_3 und Sb_2O_3. Serullas. Zn und Fe, schwieriger Sn, fällen aus dem in W. verteilten Oxyjodid in der Siedehitze schwarzes, metallisches Sb. Alkali- und Erdalkalihydroxyde zers. unter Abscheidung von Sb_2O_3. Berthemot. Lösl. in warmer Lsg. von Weinsäure. Böttger u. Brandes (*N. Br. Arch.* **17**, 283). Ein solches Oxyjodid enthielt 61.72% Sb, und 34.76% J, was annähernd der Zus. von B) entspricht. — Die bei der Zers. gebildete rote Fl. enthält SbJ_3 in viel HJ gelöst; z. B. enthält die bei der Behandlung von 1 T. SbJ_3 mit 6 T. H_2O entstehende Fl. auf 6.17 T. Sb 90.83 T. J; bei stärkerer Verd. scheidet sich aus ihr noch ein rotgelbes Oxyjodid aus. Bei ihrer Destillation hinterbleibt SbJ_3. Böttger u. Brandes.

Das durch Einw. von absol. A. auf SbJ_3 entstehende Oxyjodid ist von wechselnder Zus. Zwei Proben besaßen einen J-Gehalt von 40.58 bzw. 46.0%. Cooke.

III. Antimon, Jod und Stickstoff. *Ammoniumjodid-Antimontrijodide.* — Aus einer in der Wärme gesättigten Lsg. von 1 Mol. SbJ_3 und 3 Mol. NH_4J in H_2O scheiden sich nacheinander die Salze a), c) und d) ab. Schäffer (*Pogg.* **109**, (1860) 613).

a) $3NH_4J,4SbJ_3,9H_2O$. — Scharlachrote, rechtwinklig vierseitige Prismen. Wasserfrei. Karmoisinrot. Schäffer. Vielleicht identisch mit b)?

			Schäffer.
$3NH_4$	54	2.08	1.97
4Sb	481.2	18.49	17.63
15J	1905	73.22	74.32
$9H_2O$	162	6.22	6.06
$3NH_4J,4SbJ_3,9H_2O$	2602.2	100.01	99.98

b) $NH_4J,SbJ_3,2H_2O$. — Läßt man J auf Sb, das sich in einer gesättigten Lsg. von NH_4Cl befindet, einwirken, so entsteht eine Fl., aus welcher b) auskristallisiert. — Rote, tetragonale Prismen; braun, wenn die Lsg. überschüssiges J enthielt. — Wird von W. zers. Nicklès (*Compt. rend.* **51**, 1097; *J. Pharm. Chim.* [3] **40**, 277; *J. B.* **1860**, 176).

			Nicklès.	
NH_4	18	2.63	2.79	3.11
Sb	122	17.83	18.27	18.14
4J	508	74.27	75.108	75.18
$2H_2O$	36	5.26	5.503	5.15
$NH_4J,SbJ_3,2H_2O$	684	99.99	101.671	101.58

c) $3NH_4J,2SbJ_3,3H_2O$. — Dünne, rechtwinklig vierseitige Blätter von dunkel schwarzbrauner Farbe, in dünnen Schichten rubinrot durchscheinend. Wasserfrei karminrot. SCHÄFFER. Rote, tetragonale Platten, ll. in absol. Alkohol. CAVEN (*Proc. Chem. Soc.* **21**, 187; *C.-B.* **1905**, II, 293).

			SCHÄFFER.
$3NH_4$	54	3.62	
2Sb	240.6	16.13	
9J	1143	76.63	77.40
$3H_2O$	54	3.62	
$3NH_4J,2SbJ_3,3H_2O$	1491.6	100.00	

Einem durch Einw. von J auf Sb und NH_4J in gewöhnl. A. entstehenden Doppelsalze legt NICKLÈS die Formel $2NH_4J,SbJ_3$ bei. Gef.: 14.83% Sb; 76.62% J; ber. 14.35% Sb; 75.94% J.; dieses Salz ist vielleicht mit c) identisch.

d) $4NH_4J,SbJ_3,3H_2O$. — Große, rechtwinklig vierseitige Prismen mit auf den Kanten aufgesetzter, vierflächiger Zuspitzung. Schwarz, in dünnen Schichten rubinrot durchscheinend. Wasserfrei karminrot. SCHÄFFER.

			SCHÄFFER.
$4NH_4$	72	6.3	6.10
Sb	120.3	10.5	11.40
7J	889	78.3	78.60
$3H_2O$	54	4.8	4.51
$4NH_4J,SbJ_3,3H_2O$	1135.3	100.0	100.61

IV. Antimon, Jod und Schwefel. A. SbSJ *oder* $Sb_4S_4J_4$. (*Antimonsulfojodid*). — 1. Man löst Sb_2S_3 in schmelzendem SbJ_3 und behandelt die erkaltete Schmelze mit verd. HCl, wobei der Körper zurückbleibt. SCHNEIDER (*Pogg.* **110**, (1860) 150). — 2. Mischt man gleiche Teile J und Sb_2S_3 (1 Mol. Sb_2S_3 auf etwa 2.6 At. J), so bildet sich unter Erwärmung SbSJ (vgl. auch unten). OUVRARD (*Compt. rend.* **117**, (1893) 108); beim Erhitzen von 1 Mol. Sb_2S_3 und 6 At. J entsteht nach SCHNEIDER (*Pogg.* **109**, (1860) 610) im wesentlichen SbJ_3 und nur wenig SbSJ. — 3. Man leitet H_2S über SbJ_3, das auf 150° erhitzt ist. OUVRARD. — Nadelförmige, dunkelrotbraune, metallglänzende Kriställchen von einer, dem Rotspießglanzerz (vgl. S. 722) ähnlichen Form; u. Mk. rubinrot durchscheinend, gepulvert dunkelkirschrot. Wird weder von k. noch von h. W. zers., auch nicht von verdd. SS. Konz. HCl zersetzt beim Erwärmen unter Entw. von H_2S, HNO_3 zersetzt unter Abscheidung von S und J. Alkalihydroxyde und -karbonate entziehen das J unter B. von Sulfantimonit. Bei der Behandlung mit ZnO und W. bildet sich $Sb_4O_2S_4$ (vgl. S. 722). SCHNEIDER.

			SCHNEIDER. Nach 1)	
Sb	120.3	43.07	43.67	
J	127	45.48		44.81
S	32	11.45	11.76	
SbSJ	279.3	100.00		

B. *Sulfojodide fraglicher Zusammensetzung.* — Nach HENRY u. GAROT (*J. Pharm.* **10**, (1824) 511; *Schw.* **43**, (1825) 53) bildet sich beim Erhitzen gleicher Teile Sb_2S_3 und J ein Körper, dessen Zus. der Formel $Sb_2S_3J_6$ entspricht. Er bildet glänzende, durchsichtige, blutrote Blätter oder Nadeln, die bei niedrigerer Temp. als SbJ_3 schmelzen und sich ohne Zers. sublimieren lassen; der Dampf ist rot. Der Körper zerfällt bei heftigem Erhitzen an der Luft in J, S, SO_2, Sb und Sb_2O_3. Wird durch konz. SS. zersetzt, ebenso durch Alkalien. Ist auch gegen W. nicht beständig. Enthielt 23.2% Sb, 8.8% S, 66.4% J. HENRY u. GAROT.

Erhitzt man ein Gemenge von 1 Mol. Sb_2S_3 mit 5 At. J in einem luftleeren Glasrohr, so besteht das oberste Sublimat aus J, dann erscheint wenig SbJ_3 und farnblattartig vereinigte Kristalle eines Antimonsulfojodides $SbSJ_3$, schließlich unverändertes Sb_2S_3 mit wenig SbSJ bedeckt. Die Verb. $SbSJ_3$ löst sich in CS_2 und kann daraus bei Luftabschluß unverändert umkristallisiert werden. Zerfällt an feuchter Luft in SbJ_3 und Schwefel. OUVRARD.

Ob der bei der Einw. von H_2S auf eine verd. Lsg. von SbJ_3 in HCl entstehende Nd. ein Sulfojodid ist, ist noch unentschieden. JOHNSTON (*N. Edinb. Phil. J.* **18**, 43).

Antimon und Phosphor.

A. *Antimonphosphid.* SbP. — 1. Man schmilzt Sb mit der gleichen Menge HPO_3 mit oder ohne Zusatz von $^1/_{16}$ Kohlenstaub. PELLETIER (*Ann. Chim.* [1] **13**, (1792) 132). — 2. Man trägt P in schmelzendes Sb ein. PELLETIER, LANDGREBE (*Schw.* **53**, (1828) 469). — 3. Durch Einw. von P auf $SbBr_3$ in einer Lsg. von CS_2. RAMSAY u. MAC IVOR (*Ber.* **6**, (1873) 1362). Nach diesem Verfahren konnte RAGG (*Oesterr. Chem. Ztg.* **1**, 94; *C.-B.* **1898**, I, 171) den Körper nicht erhalten, ebensowenig durch Einw. von SbH_3 auf Brechweinstein oder $SbCl_3$. — Nach 2) weißer, spröder, metallglänzender Körper von blätterigem Bruche, PELLETIER, von feinkörnigem Bruch und etwas blauerer Farbe als Sb, LANDGREBE. — Nach 3) rotes, in CS_2, Ae., C_6H_6 unl. Pulver. RAMSAY u. MAC IVOR.

		RAMSAY u. MAC IVOR.
Sb	79.45	79.48
P	20.55	20.21
SbP	100.00	99.69

Das nach 2) von LANDGREBE dargestellte Prod. enthielt nur 15.46 % P.

B. *Antimonylphosphit, Saures.* $SbO.H_2PO_3$. — Eine Lsg. von PCl_3 in wss. NH_3 gibt mit Kaliumantimonyltartrat auf Zusatz von HCl einen weißen Nd., der in überschüssiger HCl lösl. ist und beim Glühen reinen H entw. H. ROSE (*Pogg.* **9**, (1826) 45). — Man setzt zu zwei Mol. fein pulverisiertem und mit W. aufgeschlämmten, amorphem (nicht kristallinischem!) Sb_2O_3 etwas mehr als drei Mol. H_3PO_3. Nach einigen Augenblicken wird das Sb_2O_3 umgesetzt und das Gefäß wird bei Anwendung von wenig W. bald mit einem Kristallbrei erfüllt. Zur Vollendung der Rk. erwärmt man nach genügendem Verdünnen und Durchschütteln etwas, dekantiert dann und wäscht bis zur schwach sauren Rk. des Filtrates aus. — Getrocknet rein weißes, leichtes, lockeres Pulver; u. Mk. einheitliche, dünne, feine Nadeln. Entwickelt bei trockenem Erhitzen P-freien H. Wird beim Erhitzen auch in der Mutterlauge etwas zersetzt, daher die Abweichungen in den Analysenresultaten unten. Ll. in HCl-haltigem W., die Lsg. reduziert beim Erhitzen $HgCl_2$ zu HgCl. GRÜTZNER (*Arch. Pharm.* **235**, (1897) 694).

	berechnet.	GRÜTZNER. gefunden.
Sb_2O_3	66.37	67.21
H_3PO_3	37.78	35.85

C. *Antimonphosphate.* — Wss. H_3PO_4 löst etwas Sb_2O_3 auf. Verdampft man die Lsg., so erhält man eine schwarzgrüne M., welche beim Glühen durchsichtig wird. WENZEL. — BRANDES (*Schw.* **62**, (1831) 201) erhielt aus dieser Lsg. ein saures Salz (c) in Nadeln, hieraus durch Behandlung mit k. W. das Salz b) und mit h. W. das Salz a).

a)			BRANDES.	b)			BRANDES.
$4Sb_2O_3$	892.310	89.55	89.400	$2Sb_2O_3$	3825.808	81.09	19.552
P_2O_5	7651.616	10.45	10.312	P_2O_5	892.310	18.91	80.400
$4Sb_2O_3,P_2O_5$	8543.926	100.00	99.712	$2Sb_2O_3,P_2O_5$	4718.118	100.00	99.952

c)	ber. für wasserfreies Salz.	BRANDES.
$2Sb_2O_3$	58.83	57.94
$3P_2O_5$	41.17	42.06
$2Sb_2O_3,3P_2O_5$	100.00	100.00

c) enthielt auch 2 Mol. H_2O: gef. 56.00 Sb_2O_3, 40.65 P_2O_5, 4.00 H_2O. BRANDES.

Ueber Einw. von Na_2HPO_4 auf saure Lsgg. von Sb_2O_3 vgl. S. 684, auf Lsgg. von Kaliumantimonyltartrat, vgl. bei letzterem.

D. *Antimonpyrophosphat.* — Eine Lsg. von $Na_4P_2O_7$ nimmt beim Kochen sehr viel Sb_2O_3 auf; beim Verdunsten dieser Lsg. erhält man eine blumenkohlartige M., bei deren

Behandlung mit W. das Sb_2O_3 größtenteils ungelöst zurückbleibt. SCHWARZENBERG (*Ann.* **65**, (1848) 2). Vgl. auch S. 684.

E. *Antimonsulfophosphat.* $SbPS_4$. — 1. Beim Erhitzen von $SbCl_3$ mit P_2S_5, wobei sich Antimonsulfochlorid und überschüssiges PCl_5 verflüchtigen, während $SbPS_4$ im Rückstande bleibt. — 2. Man erhitzt Sb_2S_3 mit überschüssigem P_2S_5 so lange, bis dessen Ueberschuß abdestilliert ist. — Schwefelgelbe, radialfaserige, zerreibliche M. Riecht nach H_2S. Zerfällt beim Erhitzen unter Luftabschluß in P_2S_5, das sich verflüchtigt, und in eine amorphe, nicht flüchtige, rote M. Verbrennt an der Luft mit fahler Flamme. Unl. in W., verd. HCl und H_2SO_4, CS_2, A., Ae., Eisessig und C_6H_6. — Wird von konz. H_2SO_4, Kalilauge, auch von NH_3 zersetzt. GLATZEL (*Ber.* **24**, (1891) 3886; *Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 219).

		GLATZEL.			
		Nach 1).		Nach 2).	
Sb	43.44	42.12	43.73	42.73	43.87
P	11.02	11.35	10.87	10.66	11.21
S	45.54	45.96	45.25	46.32	45.62
$SbPS_4$	100.00	99.43	99.85	99.71	100.70

F. *Antimonpentachlorid-Phosphorpentachlorid.* $SbCl_5,PCl_5$. — 1. Durch Erhitzen des Gemenges beider Chloride bis zur Verflüchtigung des im Ueberschuß zugesetzen $SbCl_5$. WEBER (*Pogg.* **125**, (1865) 78). — 2. Durch Einw. von PCl_5 im Ueberschuß auf $SbCl_3$, WEBER, und von 1 Mol. PCl_3 auf 2 Mol. in $CHCl_3$ gelöstem $SbCl_5$. KÖHLER (*Ber.* **13**, (1880) 875); im ersteren Fall wird ein Teil des PCl_5 zu PCl_3 reduziert, das durch Erhitzen beseitigt wird, im letzteren wird $SbCl_3$ gebildet, das in dem $CHCl_3$ gelöst bleibt, während sich das Doppelchlorid ausscheidet. — Durch Schmelzen erhalten schwammige, gelbe Masse, WEBER; aus $CHCl_3$ ausgeschieden weißes Kristallpulver. KÖHLER. Nicht schmelzbar; verflüchtigt sich bei stärkerem Erhitzen vollkommen, WEBER, unter teilweiser Zers., wobei Cl frei wird und ein Sublimationsprod. entsteht, das durch W. unter B. von H_3PO_3 zers. wird. KÖHLER. Raucht an der Luft und zieht begierig Feuchtigkeit an, wobei es zu einer klaren Fl. zerfließt. W. zersetzt unter Abscheidung von H_3SbO_4. KÖHLER.

	Ber. WEBER.	WEBER.	KÖHLER.
Sb	23.72	23.92— 24.63	23.72
Cl	70.11	68.82— 70.47	70.16
P	6.17	6.01— 6.42	6.26
$SbCl_5,PCl_5$	100.00	98.75—101.52	100.14

G. *Antimonpentachlorid-Phosphoroxychlorid.* $SbCl_5,POCl_3$. — Den aus dem Gemenge beider Körper sich ausscheidenden festen Körper befreit man durch Aufstreichen auf Thon vom überschüssigen $POCl_3$. — Weiße, kristallinische M., die an der Luft zerfließt. WEBER.

		WEBER.
Sb	26.62	24.98—25.25
Cl	62.91	61.40—62.65
P	6.92	7.46— 7.63
O	3.55	
$SbCl_5,POCl_3$	100.00	

Antimon und Kohlenstoff.

Uebersicht: I. Antimonoxalsäuren und deren NH_4-Salze, S. 769. — II. Antimonweinsäuren und deren NH_4-Salze, S. 773. — III. Antimonpentarhodanid, S. 777. — IV. Verbb. der Antimonhalogenide mit organischen Verbb., S. 777.

I. Antimonoxalsäuren und deren NH_4-Salze. **A. Antimonoxalsäuren.** a) $Sb_2O_3,2C_2O_3,1(1.5?)H_2O$. — 1. Durch Vermischen einer chlorwasserstoffsauren Lsg. von $SbCl_3$ mit einer konz. Lsg. von $H_2C_2O_4$ und 24-stündiges

Stehenlassen. Souchay u. Lenssen (*Ann.* **105**, (1858) 249). — 2. Durch Digerieren von gefälltem Sb_2O_3 mit einer konz., überschüss. Lsg. von Oxalsäure, Péligot (*Ann. Chim. Phys.* [3] **20**, (1847) 291), bildet sich ein weißes Pulver, das sich langsam in der S. löst. Filtriert man die h. Lsg., so kristallisiert zuerst $H_2C_2O_4$, dann die Verb. a). Svensson (*Lunds Univers. Årsskrift* **1867**, II). Eine Verb. mit höherem Gehalt an $H_2C_2O_4$ konnte Svensson auf diese Weise nicht erhalten; vgl. jedoch b). — 3. Man fällt die Lsg. eines K-Sb-Oxalates mit HCl oder Weinsäure. Péligot. — 4. Man fällt eine Lsg. von Sb_2O_3 in Weinsäure mit Oxalsäure. Svensson. So auch von Rosenheim (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 293) erhalten. — Weißes Kristallpulver, Péligot; deutlich kristallinisch, Svensson; körniger Nd. Souchay u. Lenssen. Verliert das Kristallw. bei 100°, beginnt bei 220° sich zu zersetzen. Souchay u. Lenssen. Unl. in k. W., wird durch h. W. unter Entzug von $H_2C_2O_4$ zers. Péligot.

Wahrscheinlich dieselbe Verb. ist es, welche Behrens (*Z. anal. Chem.* **30**, (1891) 163) zum mikrochemischen Nachweis von Sb benutzt. Sie entsteht durch Einw. von $H_2C_2O_4$ auf Antimonoxychlorid oder durch Einw. von KHC_2O_4-Lsgg. auf schwach saure Sb-Lsgg. Bräunlich durchscheinende Büschel und Pinsel, die aus sehr feinen Fasern zusammengesetzt sind. Lösl. in HCl, wird durch W. wieder unverändert gefällt. Die Rk. kann durch Sn, Bi oder Pb verdeckt werden; ihre Grenze liegt bei 0.001 mg Sb. Behrens.

	Ber. Rosenheim. Für $Sb_2O_3,2C_2O_3,1.5H_2O$	Ber. Rosenheim. Für $Sb_2O_3,2C_2O_3,H_2O$	Svensson.	Rosenheim.		Souchay u. Lenssen.
Sb_2O_3	62.74	64.00	63.81	62.63	62.40	61.14
C_2O_3	31.37	32.00	31.39	31.41	31.47	31.33
H_2O	5.89	4.00	4.80			
	100.00	100.00	100.00			

Rosenheim (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 293). — Péligot hatte, infolge Anwendung eines falschen Atomgew. für Sb, eine andere Formel aufgestellt. Berechnet man seine Werte mit den richtigen Atomgewichten, so hat auch er auf obige Zus. stimmende Zahlen gefunden. Svensson.

b) $2Sb_2O_3,5C_2O_3,7H_2O$ (?). — Man erhitzt eine konz. wss. Lsg. von Oxalsäure mit ber. oder überschüssigen Mengen von frisch gefälltem Sb_2O_3, entweder in der Siedehitze oder im Druckrohr. Das Produkt ist immer mehr oder weniger mit Sb_2O_3 verunreinigt und nicht umkristallisierbar, daher die Zus. nicht sicher. — Haardünne Nadeln. Rosenheim (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 294).

			Rosenheim.	
$2Sb_2O_3$	576	54.24	54.39	55.15
$5C_2O_3$	360	33.89	33.42	33.58
$7H_2O$	126	11.87		
$2Sb_2O_3,5C_2O_3,7H_2O$	1062	100.00		

Eine von Berzelius beschriebene Verb. $Sb_2O_3,3C_2O_3$ existiert nach Svensson nicht: nach ihm ist Berzelius' Formelberechnung fehlerhaft.

c) *Alkaliantimonoxalate.* — Von den Verbb. a) und b) leiten sich keine Salze ab. Die Alkaliantimonoxalate lassen sich vielmehr auf folgende vier Verbindungsformem zurückführen:

I. $3R_2O,Sb_2O_3,6C_2O_3$ entspr. $Sb:(COO.COOR)_3$

II. $2R_2O,Sb_2O_3,4C_2O_3$ entspr. $Sb(OH):(COO.COOR)_2$

III. $R_2O,Sb_2O_3,4C_2O_3$ entspr. $\begin{matrix}COO\\ |\\ COO\end{matrix}\!\!>\!Sb{-}COO.COOR$

IV. $5R_2O,2Sb_2O_3,11C_2O_3$.

Für Reihe I) ist die Komplexität durch Leitfähigkeitsbestimmung des K-Salzes erwiesen, die Reihen II) und III) sind höchst wahrscheinlich auch komplex, denn wären sie Doppelsalze, so müßten sie sich durch Einwirkung ihrer Komponenten aufeinander synthetisieren lassen, was nicht

der Fall ist. Die Natur der Reihe IV) ist nicht entschieden. — Außer Salzen dieser Reihen gibt es noch eine größere Zahl komplizierterer Verbindungen, die sich ausnahmslos als Doppelsalze der Reihen I) oder III) auffassen lassen. Nur ein K-Salz 2 : 1 : 7 fügt sich nicht dieser Auffassung, doch ist dessen Existenz überhaupt fraglich. ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 301).

B. Ammoniumantimonoxalate. — *Uebersicht*: Im folgenden sind, wenn der W.-Gehalt unberücksichtigt bleibt, die Verbb. mit dem Verhältnis $(NH_4)_4O : Sb_2O_3 : C_2O_3$ =

a) 1 : 1 : 4; d) 2 : 1 : 6;
b) 3 : 2 : 9; e) 3 : 1 : 6;
c) 5 : 2 : 11; f) 4 : 1 : 8;

beschrieben.

a) $(NH_4)_2O,Sb_2O_3,4C_2O_3$. *α) Mit 10 Mol. H_2O.* — Nach SVENSSON (*Lunds Univers. Årsskrift* **1867**, II) $(NH_4)_2O,C_2O_3 + Sb_2O_3,3C_2O_3 + 10H_2O$. — Man digeriert Sb_2O_3 mit einer warmen Lsg. von $(NH_4)HC_2O_4$ und verdunstet im Exsikkator. Große, klare Kristalle, welche von gleichzeitig kristallisierendem $(NH_4)HC_2O_4$ leicht mechanisch ausgelesen werden können. Rhombische Pyramiden mit teils perlmutterglänzenden Flächen. Verliert das Kristallw. und den Glanz erst beim Erhitzen auf 140° vollständig. SVENSSON.

			SVENSSON.	
$(NH_4)_2O$	42	6.42	8.17	8.10
Sb_2O_3	292	35.95	36.03	34.78
$4C_2O_3$	288	35.46	33.92	33.28
$10H_2O$	180	22.17		
$(NH_4)_2O,Sb_2O_3,4C_2O_3,10H_2O$	812	100.00		

β) Mit 12 Mol. H_2O. — Man behandelt eine konz. Lsg. von zwei Gew.T. $(NH_4)HC_2O_4$ und einem Gew.T. $H_2C_2O_4,2H_2O$ mit Sb_2O_3 bis sich kristalliertes Antimonoxalat ausscheidet, filtriert und läßt kristallisieren. Schöne, prismatische Kristalle von den Eigenschaften des K-Salzes. ROSENHEIM.

			ROSENHEIM.	
$(NH_4)_2O$	52	6.17	6.36	6.04
Sb_2O_3	288	34.12	34.10	
$4C_2O_3$	288	34.12	34.35	
$12H_2O$	216	25.59		
$(NH_4)_2O,Sb_2O_3,4C_2O_3,12H_2O$	844	100.00		

b) $3(NH_4)_2O,2Sb_2O_3,9C_2O_3,16H_2O$. — Nach SVENSSON $3[(NH_4)_2O,C_2O_3] + 2Sb_2O_3,3C_2O_3 + 16H_2O$; nach ROSENHEIM $4(C_2O_4 : Sb.COO.COONH_4)$, $(NH_4)_2C_2O_4,16H_2O$. — Man sättigt in gelinder Wärme eine Lsg. von $(NH_4)_2C_2O_4$ mit Sb_2O_3, konzentriert und läßt kristallisieren. — Lange, schmale Prismen mit zugespitzten Enden; zu sternförmigen, fest verwachsenen Gebilden gruppiert, aus welchen sich beigemengtes Ammoniumoxalat durch Schlämmen mit der Mutterlauge leicht entfernen läßt. Wird durch W. zersetzt, verliert das Kristallw. bei 105°. SVENSSON.

			SVENSSON.	
$3(NH_4)_2O$	156	9.31	9.95	9.82
$2Sb_2O_3$	584	34.84	35.46	34.80
$9C_2O_3$	648	38.66	38.15	37.37
$16H_2O$	288	17.19		
$3(NH_4)_2O,2Sb_2O_3,9C_2O_3,16H_2O$	1676	100.00		

c) $5(NH_4)_2O,2Sb_2O_3,11C_2O_3,2H_2O$. — Man vermischt eine Lsg. von $(NH_4)HC_2O_4$ mit überschüss. Sb_2O_3. Kristallisiert aus dem Filtrat neben feinen Prismen von $(NH_4)_2Sb_2O_4$ in größeren, durchsichtigen Kristallen. RAMMELSBERG (*Pogg.* **93**, (1855) 64). Rhombisch; a : b : c = 0.3716 : 1 : 0.5305. Beobachtete Formen: c{001} vorherrschend; b{010}, x{221}, untergeordnet o{111}, n{120}. $(221) : (2\bar{2}1)$ = *38°40'; $(221) : (22\bar{1})$ = *36°20'; $(120) : (1\bar{2}0)$ = 73°14'; $(001) : (111)$ = 56°42'; $(111) : (1\bar{1}1)$ = 24°50'; $(111) : (\bar{1}11)$ = 103°12'. RAMMELSBERG (*Handb.* **1882**, II, 62). SVENSSON erhielt statt dieses Salzes die Verb. g).

			Rammelsberg. Mittel.
$5(NH_4)_2O$	1625.0	15.29	15.45
$2Sb_2O_3$	3825.8	36.00	35.90
$11C_2O_3$	4950.0	46.59	46.43
$2H_2O$	225.0	2.12	2.22
$5(NH_4)_2O,2Sb_2O_3,11C_2O_3,2H_2O$	10625.8	100.00	100.00

d) $2(NH_4)_2O,Sb_2O_3,6C_2O_3,6H_2O$. — Kristallisierte zuweilen statt der Verbindung 4:1:8 (f). Besitzt anderes Aussehen als diese. — Aufzufassen als C_2O_4 : Sb.COO.COONH$_4$, $(NH_4)HC_2O_4$, $2.5H_2O$. Rosenheim.

			Rosenheim.	
$2(NH_4)_2O$	104	11.16	11.36	
Sb_2O_3	288	30.90	30.93	31.23
$6C_2O_3$	432	46.35	46.25	
$6H_2O$	108	11.59		
$2(NH_4)_2O,Sb_2O_3,6C_2O_3,6H_2O$	932	100.00		

e) $3(NH_4)_2O,Sb_2O_3,6C_2O_3$. α) *Mit 3 Mol.* H_2O. — Eine halb konz. Lsg. von $(NH_4)HC_2O_4$ wird mit frisch gefälltem Sb_2O_3 abgesättigt und unmittelbar nach dem Erkalten mit der gleichen Menge A. versetzt. Dieser verhindert durch Zurückdrängung der Ionisation den sonst leicht eintretenden Zerfall. Anfangs kristallisieren reichliche Mengen $(NH_4)HC_2O_4$, die nach zwölf Stunden abfiltriert werden. Das Filtrat liefert nach dem Versetzen mit der dreifachen Menge absol. A. einen Nd., der aus ziemlich voluminösen, glänzend weißen, verfilzten Nädelchen besteht. Rosenheim (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 297).

			Rosenheim.	
$3(NH_4)_2O$	156	17.67	17.83	17.67
Sb_2O_3	288	30.06	29.97	30.09
$6C_2O_3$	432	46.45	46.10	46.27
$3H_2O$	54	5.82		
$3(NH_4)_2O,Sb_2O_3,6C_2O_3,3H_2O$	930	100.00		

β) *Mit 4 Mol.* H_2O. — Trägt man Sb_2O_3 in eine heiße, konz. Lsg. von $(NH_4)HC_2O_4$ ein, so scheiden sich beim Erkalten aus der dicken, ölartigen Fl., auch beim Abkühlen bis unter 0°, keine Kristalle ab. Setzt man aber etwas absol. A. hinzu, so fällt voluminöses $(NH_4)HC_2O_4$ aus, aus dessen Filtrat sodann bei weiterem Zusatz des dreifachen Vol. absol. A. die Verb. β) in schönen, deutlichen Nadeln auskristallisiert. Souchay u. Lenssen (*Ann.* **105**, (1858) 252).

			Souchay u. Lenssen.	
$3(NH_4)_2O$	156	30.39	30.23	29.89
Sb_2O_3	288	16.45	15.87	
$6C_2O_3$	432	45.57	45.87	
$4H_2O$	72	7.59		
$3(NH_4)_2O,Sb_2O_3,6C_2O_3,4H_2O$	958	100.00		

f) $4(NH_4)_2O,Sb_2O_3,8C_2O_3$. — Nach Svensson $[3(NH_4)_2O,C_2O_3 + 2(Sb_2O_3,3C_2O_3)]$aq; nach Rosenheim Sb : $(COO.COOK)_3$,$(NH_4)HC_2O_4$,aq. α) *Mit 11 Mol.* H_2O. — Bei der Absättigung der Lsg. von $(NH_4)HC_2O_4$ mit Sb_2O_3 in der Siedehitze kristallisiert, nachdem zuerst viel Bioxalat ausgefallen ist, in den letzten Anschüssen das Salz neben Bioxalat in schönen rhombischen Tafeln aus. Durch W. leicht zersetzlich. Rosenheim.

			Rosenheim.
$4(NH_4)_2O$	208	16.38	16.39
Sb_2O_3	288	22.68	22.87
$8C_2O_3$	576	45.35	45.32
$11H_2O$	198	15.59	
$4(NH_4)_2O,Sb_2O_3,8C_2O_3,11H_2O$	1270	100.00	

β) *Mit 16 Mol.* H_2O. — In ähnlicher Weise gewonnen wie α). Mattglänzende, prismatische Kristalle mit prismatischer Zuspitzung. Verliert das Kristallw. bei 110°. Svensson.

				Svensson.	
$4(NH_4)_2O$	208	15.20	16.36	16.25	
Sb_2O_3	292	21.34	21.63	21.04	
$8C_2O_3$	476	42.10	40.16	41.46	
$16H_2O$	288	21.06			20.98
$4(NH_4)_2O,Sb_2O_3,8C_2O_3,16H_2O$	1364	100.00			

II. Antimonweinsäuren und deren NH_4-Salze. — *Uebersicht*: A. $(SbO)_2H_4C_4O_6,H_2O$, S. 773. — B. $(SbO)H_5C_4O_6$, S. 773. — C. $(SbO)H_5C_4O_6,H_6C_4O_6,5H_2O$, S. 774. — D. $2(SbO)H_5C_4O_6,3H_6C_6O_6,5H_2O$, S. 774. — E. Antimonweinsäuren von Clarke u. Evans: I. $(OH)_2Sb(H_4C_4O_6.H)$, S. 775. — II. $(OH)Sb(H_4C_4O_6.H)_2$, S. 775. — III. $Sb(H_4C_4O_6,H)_3,4H_2O$, S. 775. — IV. $Sb_2(H_4C_4O_6)O_2,2H_2O$ (?), S. 775. — V. $O:Sb_2(H_4C_4O_6)_2,6H_2O$, S. 775. — VI. $Sb_2(H_4C_4O_6)_3,6H_2O$, S. 776. — VII. Andere, nicht rein isolierte Verbb., S. 776. — F. $Sb_2(H_4C_4O_6)(SO_4)_2,7H_2O$ (?), S. 776. — G. Ammoniumantimonyltartrat, $(NH_4)(SbO)H_4C_4O_6,0.5H_2O$, S. 776.

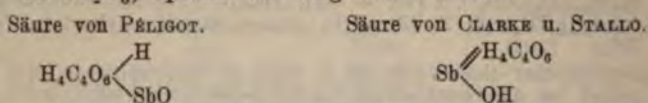
Die Literatur über diese Verbb. ist so reich an Widersprüchen, daß es neuer Untersuchungen bedarf, um die verschiedenen beschriebenen Körper miteinander zu identifizieren. Es ist daher nicht ausgeschlossen, daß die im Folgenden unter gleichem Buchstaben beschriebenen Verbindungen vielleicht nicht identisch sind. Eine Arbeit von Clarke u. Evans hätte nur mit großer Unsicherheit in den Zusammenhang eingereiht werden können, so daß es vorgezogen werden mußte, dieselbe gesondert (vgl. S. 775) zu besprechen.

A. $H_4(SbO)_2C_4O_6,H_2O$. *Neutrales Antimontartrat von* Berzelius; *Tartrodiantimonige Säure von* Baudran; vielleicht identisch mit Säure IV von Clarke u. Evans (Vgl. S. 775). — Durch Fällen der Lsg. von Sb_2O_3 in wss. Weinsäure mit A. erhält man einen weißen, körnigen Nd.; unl. in W., ll. in $K_2H_4C_4O_6$ unter B. von Brechweinstein. Verliert bei 100° 1 Mol. H_2O, bei 190° ein weiteres, so daß $(SbO)_2H_2C_4O_5$ (nach Schiff (*Ann.* **125**, (1863) 142) $Sb(SbO)H_2C_4O_6$ zurückbleibt, verwandelt sich aber unter W. wieder in das ursprüngliche Salz. Berzelius (*Pogg.* **47**, (1839) 315). — Je nachdem man kalt oder heiß bereitetes Sb_2O_3 anwendet, scheint man zwei verschiedene Substanzen zu erhalten. (Vgl. bei $K(SbO)H_4C_4O_6$). Im ersteren Falle ist durch Kochen mit Weinsäure niemals vollständige Lsg. des Sb_2O_3 zu erzielen, im letzteren Falle löst es sich vollständig. Die Verb. A. ließ sich nur mit kalt bereitetem Sb_2O_3 gewinnen. Sie ist kristallisiert. Löst sich ohne Veränderung in 270 T. W. — Gibt mit $K_2H_4C_4O_6$ den gewöhnlichen Brechweinstein. — $[\alpha]_D = +150°$. Baudran (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 545).

B. $(SbO)H_5C_4O_6$. *Tartromonoantimonige Säure von* Baudran. — Man fällt die konz. wss. Lsg. von C) mit Alkohol. Péligot (*Ann. Chim. Phys.* [3] **20**, (1847) 289; auch *J. prakt. Chem.* **41**, (1847) 381). Soubeiran u. Capitaine (*J. Pharm.* **25**, (1839) 742) erhielten auf ähnliche Weise eine Verb. mit wechselndem Sb-Gehalt. — Nach Péligot enthält das Salz bei 160° getrocknet 16.47 % C, 1.38 % H; ber. 16.84 % C, 1.40 % H. Clarke u. Stallo (*Am. Chem. J.* **2**, (1880—81) 319) fanden in der bei 100° getrockneten Sbst. 39.34 % Sb, ber. für $(SbO)H_5C_4O_6,H_2O$: 39.60 %.

Bei Versuchen, die Péligot'sche Verb. darzustellen, erhielt Guntz (*Ann. Chim. Phys.* [6] **13**, (1888) 392; auch *Compt. rend.* **104**, (1887) 850) eine amorphe, schlecht definierte Substanz, welche im Mittel 46.29 % Sb und 36.32 % Weinsäure enthielt. Dagegen erhielt er eine Verb. in weißen, kristallinischen Blättchen, als er die Verb. D) mit Alkohol behandelte. Thermochemische Angaben über diese Verb. vgl. im Orig. — Durch Sättigen von Weinsäurelsg. mit Sb_2O_3 erhält man eine Fl., welche, wenn h. bereitetes Sb_2O_3 verwandt wurde, ein Prod. von $[\alpha]_D = +136°40'$ ergibt, welches sich ohne Dissoziation in 3 T. W. klar löst; wird k. bereitetes Sb_2O_3 verwandt, so ist keine völlige Lsg. zu erzielen und das Prod. besitzt $[\alpha]_D = +133°10'$. Mit KOH neutralisiert, geben beide Prodd. den gewöhnl. Brechweinstein. Baudran. — Die durch Zers. der Lsg. des Ba-

Salzes mit der ber. Menge H_2SO_4 erhaltene Lsg. der freien Säure ist unbeständig. Sie zersetzt sich alsbald, besonders oberhalb 30° unter Abscheidung eines Nd. von $Sb(OH)_3$. Dampft man aber die Fl. mit dem Nd. ein, so geht derselbe, bevor die ganze M. trocken wird, wieder in Lsg. und es hinterbleibt schließlich eine durchsichtige, gummiartige M., welche in k. W. wieder klar lösl. ist und sich beim Erwärmen wieder ebenso verhält, wie die erste Lsg. Clarke u. Stallo (*Am. Chem. J.* 2, (1880—81) 319). Diese Verb. ist wahrscheinlich mit der von Péligot isomer, da sich die beiden gegen W. verschieden verhalten. Dies Verhalten (Bild. oder Nichtbildung von Sb_2O_3) spricht für folgende Formeln:



Von der letzteren Form leiten sich die gewöhnlichen „Antimonyltartrate" ab. Clarke u. Stallo. Daselbst auch über Formulierung der „sauren" und „basischen" Antimonweinsäuren.

		Baudran. Aus heiß bereitetem Sb_2O_3.
Sb_2O_3	49.450	49.350
Rest	55.550	50.640
$(SbO)H_5C_4O_6,H_2O$	100.000	99.990

C. $(SbO)H_5C_4O_6,H_6C_4O_6,2.5H_2O$. — Dampft man die Lsg. von Sb_2O_3 in Weinsäure zum Sirup ab, so entstehen nach längerer Zeit große, undurchsichtige Kristalle. Péligot. Die Lsg. gibt keine Kristalle, Dulk (*Schw.* 64, (1832) 180 u. 193); sie kristallisiert undeutlich, Bergman, (*Opusc.*); sie gibt ein weißes Pulver, Soubeiran (*J. Pharm.* 10, (1824) 535). Rhombisch; 0.4296 : 1 : 0.4663. Beobachtete Formen: p{110}, q{011}, b{010}. (110) : (1̄10) = *46°30'; (011) : (010) = *65°0'. Außerdem findet sich noch ein nicht bestimmtes Makrodoma. de la Provostaye. Rammelsberg (*Handb.* 1882, II, 137). — Die Kristalle zerfließen an feuchter Luft; sll. in Wasser. Péligot. Sie verlieren bei 160° 23.1 % H_2O. Péligot. — Vielleicht identisch mit Säure II von Clarke u. Evans (vgl. S. 775).

			Péligot.	
Sb_2O_3	1912	31.2	31.5	
C	1200	19.6	18.9	19.0
H	200	3.2	3.5	3.5
O	2800	46.0		
$(SbO)H_5C_4O_6,H_6C_4O_6,2.5H_2O$	6112	100.0		

D. $2(SbO)H_5C_4O_6,3H_6C_4O_6,5H_2O$. — In der Lsg. von 1 Mol. Weinsäure lösen sich auch bei langem Kochen und ziemlich unabhängig von der Konz. nur 2 bis 5 Mol. Sb_2O_3, Guntz, während Clarke u. Evans angeben, durch Eindunsten einer so bereiteten Lsg. eine Verb. erhalten zu haben, welche auf 1 Mol. Sb_2O_3, 2 Mol. Weinsäure enthält. Das Resultat von Clarke u. Evans erklärt sich nach Guntz daraus, daß dieselben ein durch Fällen von Brechweinstein mit Säure dargestelltes, nicht alkalifreies Sb_2O_3 (vgl. S. 682) angewandt haben. — Die mit Sb_2O_3 gesättigte Lsg. von Weinsäure gab beim Verdampfen zur Trockne und Abkühlen eine harte Masse. Guntz.

	ber. für $2(SbO)H_5C_4O_6,3H_6C_4O_6,5H_2O$.	Guntz. gefunden.	
Sb	21.81	21.79	22.16
$H_4C_4O_6$	68.18	68.10	
H_2O	8.18		

E. *Antimonweinsäuren von* CLARKE u. EVANS. (Formulierung nach dem Original.) — CLARKE u. EVANS (*Ber.* **16**, (1883) 2379) nehmen die Existenz von sechs verschiedenen Antimonweinsäuren an:

I. $(OH)_2Sb(C_4H_4O_6.H)$ II. $(OH)Sb(C_4H_4O_6.H)_2$.

III. $Sb(C_6H_4O_6.H)_3$. IV. $O:Sb.O.Sb:C_4H_4O_6$.

V. $Sb:C_4H_4O_6 > O < Sb:C_4H_4O_6$ VI. $Sb:C_4H_4O_6 > C_4H_4O_6 < Sb:C_4H_4O_6$

Im allgemeinen kristallisieren Lsgg. von Weinsäure, welche mit Sb_2O_3 gesättigt sind, nicht. Verwendet man jedoch einen Ueberschuß an Weinsäure, so tritt um so leichter Kristallisation ein, je größer dieser Ueberschuß ist.

Säure I. $(OH)_2Sb(H_4C_4O_6.H)$. Konnte von CLARKE u. EVANS nicht isoliert werden.

Säure II. $(OH)Sb(H_4C_4O_6.H)_2$. — Kocht man 40 g Sb_2O_3 mit 60 g Weinsäure, so tritt keine vollständige Lsg. ein. Die filtrierte, bis zur Trockene verdampfte Lsg. kristallisiert nicht. Sie enthielt 27.53 Sb, 18.31 C, 2.96 H, und verlor bei 105° 10.92 H_2O. Diese Zahlen stimmen nicht scharf auf obige Formel, doch wird dieselbe wahrscheinlich durch die mit A. mögliche Ueberführung in Säure V (vgl. diese). — Vielleicht identisch mit C. (S. 774).

Säure III. $Sb(H_4C_4O_6.H)_3,4H_2O$. — Man kocht 30 g Sb_2O_3 mit 60 g Weinsäure, dampft zur Kristallisation ein, wäscht aus und kristallisiert zweimal um. Auch wenn man nur 20 g Sb_2O_3 anwendet, erhält man beim Umkristallisieren des entstehenden Prod. u. a. Anschüsse, welche obiger Zus. entsprechen. — Rosetten, aus weißen Nadeln bestehend. Ll. in W.; braust mit Karbonaten auf und besitzt den Charakter einer schwachen Säure. Mit A. entsteht Säure VI., vgl. diese. Salze dieser Säure konnten nicht isoliert werden: durch Umsetzung mit $BaCO_3$ entstand das gewöhnliche Ba-Tartrat, während das Sb in Lsg. blieb. Vgl. übrigens das Ba-Salz der Säure VI (bei Sb und Ba). CLARKE u. EVANS.

		CLARKE u. EVANS.		
		Mit 30 g Sb_2O_3	Mit 20 g Sb_2O_3	
	berechnet.	gefunden.		
Sb	18.78	18.92	17.88	18.10
C	22.53	22.59	22.98	23.19
H	3.60	3.78	3.39	3.78
H_2O bei 120°	11.27	11.05	10.98	

Säure IV. $Sb_2(H_4C_4O_6)O_2,2H_2O$ (?). — Man sättigt eine wss. Lsg. von Weinsäure mit Sb_2O_3 und fällt mit Alkohol. Weißer Nd., unl. in Wasser. Vielleicht identisch mit dem von BERZELIUS erhaltenen weißen Nd. Vgl. unter A), S. 773. CLARKE u. EVANS.

		CLARKE u. EVANS.	
	berechnet.	gefunden.	
Sb	52.63	53.62	53.84
C	10.52	6.43	5.38
H	1.75	1.65	1.51
H_2O bei 160°	7.89	7.79	

Die Analyse stimmt also nur annähernd.

Säure V. $O:Sb_2(H_4C_4O_6)_2,6H_2O$. — Man fällt eine Lsg. der Säure II. mit A., wäscht mit A. aus und trocknet über konz. H_2SO_4. Weißer Nd., der sich in W. löst, daraus aber nicht kristallisiert. Beim Eintrocknen bildet sich vielmehr eine gelbe, schuppige M., welche jedoch die unveränderte Zus. besitzt (enthielt 16.39 % H_2O). Verliert bei 155° das Kristallwasser, bei 170° noch ein weiteres Mol. H_2O (im ℘ für $7H_2O$

19.09 % H_2O) und geht in die Verb. $SbH_3C_4O_6$ über. Stark sauer, braust mit Karbonaten auf, wird in der Kälte durch Alkalien nicht gefällt. CLARKE u. EVANS.

	berechnet.	CLARKE u. EVANS gefunden.		
Sb	36.37	36.88	36.22	36.58
C	14.54	13.56	13.90	13.56
H	3.03	2.65	2.72	2.47
H_2O	16.36	16.31		

Verb. VI. $Sb_2(H_4C_4O_6)_3,6H_2O$. — Man fällt die Lsg. der Verb. III. mit A., wäscht mit A. aus und trocknet über H_2SO_4. Ll. in W.; die Lsg. wird in der Kälte durch Na_2CO_3 nicht getrübt, beim Erhitzen damit entsteht ein reichlicher, weißer Nd., wahrscheinlich aus einem Gemisch basischer Salze bestehend. CLARKE u. EVANS.

	berechnet.	CLARKE u. EVANS. gefunden.	
Sb	30.30	30.58	30.76
C	18.18	18.14	
H	3.03	3.01	
H_2O bei 160°	13.63	13.86	

VII. *Andere, nicht rein isolierte Verbb.* — 1. $Sb_4O_5(H_4C_4O_6),12H_2O$. — Man neutralisiert die Verb. II. mit Na_2CO_3 und kocht. Es bildet sich ein weißer, schwerer Nd., welcher über H_2SO_4 getrocknet 47.87 Sb, 3.96 C, 3.44 H enthielt und bei 155° 22.30 H_2O verlor. Eine Verb. $Sb_4O_5(H_4C_4O_6)$, $12H_2O$ würde erfordern: 51.95 Sb, 5.20 C, 3.03 H, 23.37 H_2O; dieselbe würde den Verbb. $Sb_4O_5(SO_4)$ und $Sb_4O_5Cl_2$ analog sein. — Neutralisiert man die Mutterlauge dieses Nd. wiederum mit Na_2CO_3 und kocht, so fällt hauptsächlich Sb_2O_3 aus.

2. *Verschiedenes.* — Kocht man 15 g Sb_2O_3 mit 60 g Weinsäure, dampft zur Kristallisation ein und kristallisiert um, so erhält man einen Körper mit 5.37 % Sb, wahrscheinlich ein Gemisch. — Ebenso erhält man wahrscheinlich ein Gemisch bei gleicher Behandlung von 12 g Sb_2O_3 und 60 g Weinsäure. CLARKE u. EVANS.

F. $Sb_2(H_4C_4O_6)(SO_4)_2,7H_2O$. (?) — Eine Lsg. von „neutralem, zweifach weinsaurem Antimon" (wohl die Verb. $Sb_2(H_4C_4O_6)_3,6H_2O$) wird vorsichtig mit sehr verd. H_2SO_4 bis zur beginnenden Trübung versetzt und dann unmittelbar mit A. gefällt. — Weißer Nd., nur ungefähr die obige Zus. zeigend. CLARKE u. EVANS (*Ber.* **16**, (1883) 2386).

	berechnet.	CLARKE u. EVANS. gefunden.	
Sb	33.99	33.56	
SO_4	27.19	25.48	25.52
H_2O bei 100°	12.75 (für 5 Mol.)	12.31	

G. *Ammoniumantimonyltartrat.* $(NH_4)(SbO)H_4C_4O_6,0.5H_2O$. — Ammoniakbrechweinstein. — Man kocht eine wss. Lsg. von $(NH_4)H_5C_4O_6$ mit Sb_2O_3 und dampft das Filtrat so weit ab, daß es beim Erkalten eine steife Gallerte bildet, in welcher sich allmählich Kristalle ausbilden. BUCHNER (*Repert.* 78, 320). Versucht man diese Kristalle aus der Gallerte herauszunehmen, so wird sie durch die Bewegung wieder dünnflüssig und setzt ein Kristallpulver von derselben Zus. ab. BUCHNER. BERLIN (*Ann.* **64**, (1847) 358) läßt die konz. Lsg. bei 15 bis 60° an der Luft zum Kristallisieren verdunsten. — Wasserhelle Kristalle, isomorph mit dem Kaliumantimonyltartrat. Rhombisch sphenoïdisch; a : b : c = 0.8923 : 1 : 1.08. Beobachtete Formen: o {111}, o' {1$\bar{1}$1}, p {110}, c {001}, x {221}. Am rechtsweinsauren Salz tritt meistens nur das linke Sphenoid {1$\bar{1}$1} auf. (111) : (1$\bar{1}$1) = *69°2'; (111) : ($\bar{1}$11) = *78°52'; (110) : (1$\bar{1}$0) = 83°30'; (221) : (001) = 72°52'. Spaltbar nach c. DE LA PROVOSTAYE. RAMMELSBERG (*Handb.* 1882, II, 138). — Die gegewöhnl. Kristalle werden an der Luft durch Verlust von W. porzellan-

artig, jedoch langsamer als die der analogen K-Verb. Bei 100° verlieren sie 5.41 % H_2O, etwas über 100° auch NH_3. BUCHNER. Bei 108° im Luftstrom verlieren sie W. und NH_3. DUMAS u. PIRIA (*Ann. Chim. Phys.* [3] 5, (1842) 353). In W. viel leichter lösl. als die K-Verb. BUCHNER. $[\alpha]_D = 119°45'$. PASTEUR (*Ann. Chim. Phys.* [3] **31**, (1851) 87).

		ber. DUMAS u. PIRIA.	DUMAS u. PIRIA.	
Sb	1612.9			
N	177.0	4.41	4.6	
C	600.0	15.00	15.2	15.2
H	112.5	2.80	3.0	2.9
O	1500.0			
$NH_4(SbO)H_4C_4O_6,0.5H_2O$	4012.4			

BUCHNER fand 5.00 NH_3, 46.60 Sb_2O_3, 5.41 H_2O; ber. nach den Werten von DUMAS u. PIRIA: 5.34 NH_3, 47.81 Sb_2O_3, 2.81 H_2O.

III. Antimonpentarhodanid. $Sb(CNS)_5$ (?). — $SbCl_5$ reagiert mit $Pb(CNS)_2$ im geschlossenen Gefäß bei 140°. Das Prod. der Umsetzung, wahrscheinlich $Sb(CNS)_5$, konnte nicht isoliert werden, da es unl. ist und nicht abdestilliert werden kann. MIQUEL (*Ann. Chim. Phys.* [5] **11**, (1877) 354).

IV. Verbindungen der Antimonhalogenide mit organischen Verbindungen. — *Uebersicht:* A. Verbb. des $SbFl_3$, S. 777. — B. Verbb. des $SbFl_5$, S. 777. — C. Verbb. des $SbCl_3$, S. 778. — D. Verbb., welche $SbCl_4$ enthalten, S. 778. — E. Verbb. des $SbCl_5$, S. 779. — F. Verb. des $SbBr_3$, S. 781. — G. Verbb. des $SbBr_5$, S. 781. — H. Verb. des SbJ_3, S. 781.

A. Antimontrifluoridverbindungen. *Antimontrifluorid-Ammoniumoxalate.* — Man setzt zu einer Lsg. von 1 Mol. $H_2C_2O_4$ und 3 Mol. HFl die zur Bildung der gewünschten Verb. erforderliche Menge Sb_2O_3 und NH_3, oder man setzt NH_3 zu den entsprechenden Mischungen der Lsg. des fertigen Ammoniumoxalats bzw. Antimonyloxalats und $SbFl_3$. Die so erhältlichen Salze entsprechen den Formeln:

$SbFl_3,(NH_4)_2C_2O_4$ $\qquad$ $SbFl_3,(NH_4)(SbO)C_2O_4$

$2SbFl_3,((NH_4)_3(SbO)C_2O_4)_2$ $\qquad$ $3SbFl_3,(NH_4)_5(SbO)(C_2O_4)_3$

$4SbFl_3,(NH_4)_7(SbO)(C_2O_4)_4$ $\qquad$ $5SbFl_3,(NH_4)_9(SbO)(C_2O_4)_5$.

FRÖHLICH, (*D. R.-P.* 86668 (1894); *Ber.* **29**, (1896) Ref. 447; *Monit. scient.* [4] **10**, Pat. 186; *J. B.* **1896**, 460).

B. Antimonpentafluoridverbindungen. a) *Mit Pyridinchlorhydrat.* α) $SbFl_5,C_5H_5N.HCl$. — Zu einer mit verd. HCl versetzten Lsg. von Pyridin fügt man eine Lsg. von $SbFl_5$, dampft bei gelinder Wärme auf $^2/_3$ des Vol. ein und läßt erkalten. Nadeln, bei allmählicher Kristallisation schön groß, glänzend und spießartig. — W. und A. zersetzen, indem sich die Kristalle mit einer weißen Haut überziehen. Ll. in schwach verd. HCl, verd. HFl und Weinsäure, in Na_2S-Lsg. nur beim Erwärmen ll. Verliert bei längerem Erhitzen auf 70 bis 80° Pyridin, schmilzt klar bei 176 bis 177°. REDENZ (*Arch. Pharm.* **236**, (1898) 267).

		REDENZ.				
Sb	36.22	35.94		36.10		36.06
Fl	28.86		29.53		29.24	
C_5H_5N	23.88			24.02		
Cl	10.71		10.58		10.62	

β) $2SbFl_5,5(C_5H_5N.HCl)$. — Man verfährt wie zur Darst. von $SbFl_5,C_5H_5N,HCl$, dampft aber nicht ein, sondern läßt bei gewöhnlicher Temp. verdunsten. Kristallisiert dann neben dem vorigen und muß mechanisch ausgelesen werden. Rhomboëder; Schmp. 180°. REDENZ. Enthielt 23.53; 23.49 Sb; ber. 23.77.

b) *Mit Picolinchlorhydrat.* $SbFl_5,C_5H_4(CH_3)N.HCl$. — Analog der Pyridinverb. Glänzende, büschelförmig anschießende Nadeln. Schmp. 117°. REDENZ.

		Redenz.	
Sb	34.75	34.48	34.51
Fl	27.69	27.12	27.33
$C_5H_4(CH_3)N$	26.97	26.58	26.63
Cl	10.27	10.17	10.22

c) *Mit Chinolinchlorhydrat.* $SbFl_5,C_9H_7N.HCl$. — Man setzt zu Chinolin verd. HCl bis zur schwach sauren Rk., versetzt mit $SbFl_5$-Lsg. und dampft ab. Nach dem Erkalten kristallisieren sehr feine Nädelchen; Schmp. 200°. Aus sehr verd. HCl umkristallisierbar. lösl. in verd. HCl, HFl, Weinsäure und Na_2S-Lsg. Leicht zersetzlich durch W., A. und Aether. Redenz (*Arch. Pharm.* **236**, (1898) 272).

			Redenz.		
Sb	31.47	30.73		31.32		31.36
Fl	25.078		24.94		24.77	
C_9H_7N	33.87		33.19		34.38	
Cl	9.34			9.31		

d) *Verbindungen des $SbFl_5$ mit den Chlorhydraten anderer organischer Basen.* — Da diese Verbb. den vorigen sehr ähnlich sind, so seien sie in Anbetracht ihres mehr organischen Charakters, nur in Kürze hier angeführt: Redenz (*Arch. Pharm.* **236**, (1898) 272), erhielt solche mit Collidinchlorhydrat, (nicht analysierbar), Chininchlorhydrat $SbFl_5,C_{20}H_{24}N_2O_2.HCl$; p.-Toluidinchlorhydrat, $2SbFl_5,5(C_6H_4CH_3NH_2.HCl)$ und $3SbFl_5,7(C_6H_4CH_3NH_2)$; für letztere drei Körper Analysen im Original. Nikotin- und Coniinchlorhydrat gaben nur Sirupe.

C. Antimontrichloridverbindungen. a) *Mit Chinolin.* $SbCl_3,C_9H_7N$. — Drei Mol. C_9H_7N lösen ein Mol. trockenes $SbCl_3$ mit Leichtigkeit auf, ohne daß jedoch Kristallisation eintritt. Löst man aber gleiche Mol. der Komponenten, so erhält man eine kristallinische Verb., die leicht schmilzt und wieder kristallinisch erstarrt. Bei wiederholtem Schmelzen und Erstarrenlassen verliert dieselbe die Fähigkeit, kristallinisch zu werden und liefert eine feste, glasähnliche Masse. Schiff (*Ann.* **131**, (1864) 116). Enthielt 34.1% Sb; ber. 33.8.

b) *Mit Chinolinchlorhydrat.* $SbCl_3,C_9H_7N.HCl$. — Bei der Einw. von HCl auf $SbCl_3,C_9H_7N$ (auch auf die glasige Modifikation). — Kristallisiert aus der Lsg. in verd. HCl in langen, seideglänzenden Nadeln. Färbt sich am Lichte bald rot. Enthielt 30.8 Sb; ber. 30.7. Schiff.

c) *Mit Anilin.* $SbCl_3,3C_6H_5NH_2$. — Die Komponenten verbinden sich in berechneten Mengen mit sehr schwacher Wärmeentwicklung und liefern in einigen Stunden eine weiße, kristallinische Masse. In wasserfreiem Benzol dargestellt sternförmig gruppierte, farblose Nadeln. Nur aus $C_6H_5NH_2$ umkristallisierbar. Schmp. gegen 80°, erstarrt wieder beim Erkalten zu schönen, 10 bis 15 cm langen Nadeln; bei höherer Temp. destilliert es z. T. in zersetztem Zustande. Wird durch W. zers., durch HCl in das Chlorhydrat verwandelt. Schiff (*Compt. rend.* **56**, (1863) 1905; *Ber.* **34**, (1901) 805).

d) *Mit Anilinchlorhydrat.* $SbCl_3,3(C_6H_5NH_2.HCl),3H_2O$. — Darst. vgl. $SbCl_3,3C_6H_5.NH_2$. Sehr ähnlich dem entsprechenden Bi-Salz. Kann aus der HCl-haltigen, alkoholischen Lsg. in 20 bis 30 mm langen Nadeln erhalten werden. Schiff (*Ber.* **34**, (1901) 805).

D. Verbindungen, welche u. a. vierwertiges Antimon enthalten. a) $4(H_2\overset{IV}{Sb}Cl_6,2C_5H_5N),(H_3\overset{III}{Sb}Cl_6,3C_5H_5N)$. — Zu einer salzsauren Lsg., welche (fünfwertiges) Sb und C_5H_5N im molekularen Verhältnis 1 : 5 enthält, fügt man das gleiche Vol. A. und verdampft auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Kristallisation. Darauf löst man wieder in A., verdampft wieder und wiederholt dies so oft, bis sich schwarzes Salz a) ausscheidet. Solange noch viel HCl vorhanden ist, bildet sich außerdem noch das Salz $2(H_2\overset{IV}{Sb}Cl_6,2C_5H_5N)$,

$\overset{V}{(HSbCl_6,C_5H_5N)}$, vgl. b). Man läßt in der Wärme kristallisieren, da sonst durch Salz der Sb^V verunreinigt. — Schwarzbraune, mikroskopische, sargdeckelförmige Kriställchen, häufig zu Zwillingen verwachsen. Leicht und ohne Zers. lösl. in absol. A. und Eisessig, nicht in Benzol. WEINLAND u. SCHMID (*Ber.* **38**, (1905) 1086).

	berechnet.	WEINLAND u. SCHMID. gefunden.	
Sb (gesamt)	23.61	23.56	
Sb (fünfwertig)	9.45	9.72	8.97
Cl	41.78	42.30	41.68
N	6.07	5.93	

b) $2(\overset{IV}{H_2SbCl_6},2C_5H_5N),(\overset{V}{HSbCl_6},C_5H_5N)$. — Aus Lsgg., die (fünfwertiges) Sb und C_5H_5N im Verhältnis 1:2 enthalten, indem man wie bei dem vorigen mit A. versetzt und konzentriert, dann aber, statt wieder mit A. aufzunehmen, einige ccm konz. HCl zusetzt. — Braune, sehr gut ausgebildete, glänzende Blättchen von rhombischem Umriß. WEINLAND u. SCHMID (*Ber.* **38**, (1905) 1087).

	berechnet.	WEINLAND u. SCHMID. gefunden.
Sb (gesamt)	25.77	25.60
Sb (fünfwertig)	17.18	16.75
Cl	45.61	46.21
N	5.02	4.90

E. Verbindungen des Antimonpentachlorids. a) *Mit Pyridin bzw. Pyridinchlorhydrat.* α) $SbCl_5,C_5H_5N.HCl$ *oder* $HSbCl_6,C_5H_5N$. — Bringt man die Komponenten in solchem Verhältnis zusammen, daß C_5H_5N nicht im Ueberschuß ist, so scheidet sich das Salz sofort mikrokristallinisch ab. Man bringt es in der Fällungsflüssigkeit durch Zusatz von viel konz. HCl und längeres Kochen in Lsg., worauf es sich bei Erkalten in mehrere cm langen, dünnen, farblosen, schief abgeschnittenen Nadeln ausscheidet. Durchaus beständig, und nicht, wie sämtliche Metallsalze der Chlorantimonsäuren, hygroskopisch. Schwer lösl. in k. W., leichter in h. und in Alkohol. Die verd. Lsg. reagiert sauer und scheidet erst nach längerem Kochen Antimonsäure ab. WEINLAND u. SCHMID.

	berechnet.	WEINLAND u. SCHMID. gefunden.	
Sb	29.10	29.26	29.03
Cl	51.51	51.30	51.65
N	3.40		3.32

β) $2SbCl_5,3(C_5H_5N.HCl)$. — Zu einer Lsg. von $SbCl_5$ in absol. A. wird eine alkoholische Lsg. von C_5H_5N,HCl hinzugefügt und das Gemisch unter Eiskühlung mit gasförm. HCl gesättigt. Der entstehende Kristallbrei ergibt, aus A. umkristallisiert, schöne, goldglänzende, braune Nadeln, durch k. W. unter Abscheidung von Antimonsäure zersetzlich. ROSENHEIM u. STELLMANN (*Ber.* **34**, (1901) 3378). Wenn in wss. Lsg. mit großem Ueberschuß von Pyridin dargestellt, weißes, körnig kristallinisches Pulver, u. Mk. würfelähnliche Kriställchen mit abgestumpften Ecken. Verhält sich gegen W. wie α) WEINLAND u. SCHMID (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 62).

	berechnet.	WEINLAND u. SCHMID. gefunden.		ROSENHEIM u. STELLMANN. gefunden.
Sb	25.49	25.27	25.13	25.39
Cl	49.02	49.15	48.79	48.56
N	4.46		4.57	4.66

γ) $HSbCl_6,2C_5H_5N$. — 3.0 g $HSbCl_6,4.5H_2O$ werden in 50 ccm A. von 96 % gelöst und sofort eine Lsg. von 10.0 g C_5H_5N in 90 ccm A. von 96 % hinzugegeben. Arbeitet man in wss. Lsg., so fällt das neutrale Salz aus.

— Weiße, mikroskopische Nadeln, in A. und W. lösl. $AgNO_3$ fällt aus der wss. Lsg. gelbes Silbermetachlorantimonat-Pyridin, erst beim Kochen scheidet sich AgCl ab. WEINLAND u. SCHMID (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 60).

	berechnet.	WEINLAND u. SCHMID. gefunden.
Sb	24.38	24.26
Cl	43.23	43.01
N	5.71	5.80

b) *Mit Chinolin bzw. Chinolinchlorhydrat.* α) $SbCl_5,C_9H_7N.HCl$ *oder* $HSbCl_6,C_9H_7N$. — Darstellung wie die des analogen Pyridinsalzes. Aus wss. Lsg. schief abgeschnittene Nädelchen von der Farbe des präzipitierten Schwefels; aus A. ebenso gefärbte, glänzende Blättchen. WEINLAND u. SCHMID (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 63).

	berechnet.	WEINLAND u. SCHMID. gefunden.
Sb	25.96	26.11
Cl	45.94	45.76
N	3.03	2.98

β) $2SbCl_5,3(C_9H_7N.HCl)$. — Analog dem Pyridinsalz a, β) unter Anwendung von Chinolin. ROSENHEIM u. STELLMANN. Farblose Nadeln.

γ) $HSbCl_6,2C_9H_7N$. — Wird genau wie das Pyridinsalz a, γ) dargestellt, jedoch aus etwas konzentrierterer Lsg. Sehr schöne, goldgelbe, seidenglänzende, viereckige Täfelchen. Wl. in W., leichter in Alkohol. Selbst bei andauerndem Kochen der wss. Lsg. scheidet sich kaum etwas Antimonsäure ab. WEINLAND u. SCHMID.

	berechnet.	WEINLAND u. SCHMID. gefunden.
Sb	20.30	20.07
Cl	35.93	35.71
N	4.74	4.55

δ) $SbCl_5,2(C_9H_7N.HCl),H_2O$ *oder* $H_2SbCl_7,2C_9H_7N,H_2O$. (*Chinolinpyrochlorantimonat*). — Eine Lsg. von $HSbCl_6$ in A. von 90 % wird mit konz. HCl angesäuert und in eine alkoholische, chlorwasserstoffsaure Lsg. von C_9H_7N (15 Mol. C_9H_7N auf 1 Mol. HCl) gegossen. Darauf sättigt man die Fl. mit gasf. HCl, wobei sie sich erwärmt und beim Erkalten das Salz in sehr schönen, perlmutterglänzenden Blättchen von der Farbe des präzipitierten Schwefels abscheidet. Wl. in k. W., ll. in h. W. und in A., wl. in angesäuertem Alkohol. Beim Behandeln mit verd. wss. HNO_3 geht nur $C_9H_7N.HCl$ in Lsg. $AgNO_3$ fällt aus der mit HNO_3 versetzten alkoholischen Lsg. nicht weniger als $1\frac{1}{2}$ At. Chlor. WEINLAND u. SCHMID.

	berechnet.	WEINLAND u. SCHMID. gefunden.		
Sb	18.59	18.69	18.50	
Cl	38.38	38.33	38.50	38.31
N	4.34		4.45	

c) *Mit Dimethylanilin.* $2SbCl_5,3[C_6H_5.N(CH_3)_2.HCl]$. — Analog dem Pyridinsalz α. β) unter Anwendung von Dimethylanilin. Farblose Nadeln. ROSENHEIM u. STELLMANN.

d) *Mit sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen.* — Obgleich die genaue Besprechung der Verbb. des $SbCl_5$ mit organischen Substanzen Handbüchern der organischen Chemie vorbehalten bleiben muß, so mögen dieselben doch wenigstens in Kürze hier erwähnt werden, da dieselben einerseits für die Theorie der Molekularverbb., andererseits für die Beurteilung der Valenz des Sauerstoffs von Wichtigkeit sind. — Diese Verbb. entstehen meistens durch Zusammenbringen der Komponenten in $CHCl_3$-Lsg. Die hierher gehörenden, von ROSENHEIM u. STELLMANN (*Ber.* **34**, (1901) 3377) dargestellten Körper besitzen die folgenden Formeln:

$SbCl_5,CH_3.CHO$ — $SbCl_5,C_6H_5.CHO.$
$SbCl_5,(CH_3)_2CO$ — $SbCl_5,C_6H_5.CO_2C_2H_5$
$2SbCl_5,3C_6H_5.COCl$ — $2SbCl_5,3CH_3.CONH_2$
$2SbCl_5,3C_6H_4:C_2O_3$ — $2SbCl_5,C_2H_2O_4$
$2SbCl_5,C_2H_4(COOH)_2$ — $SbCl_5,SbCl_3,C_2H_2O_4$
$2SbCl_5,3C_6H_5.NO_2$

Diese Verbb. sind sämtlich weiß, mit Ausnahme des gelbgefärbten Nitrobenzolabkömmlings.

Ferner wurden von ROSENHEIM u. LÖWENSTAMM (*Ber.* **35**, (1902) 1115) dargestellt:

$SbCl_5,CH_3.CO_2H$ — $SbCl_5,CH_3.CO_2C_2H_5$
$SbCl_5,CH_3.CH_2.COCl$ — $SbCl_5,CH_3.(CH_2)_3.COCl$
$SbCl_5,C_6H_5.CO_2H$ — $SbCl_5,C_6H_5.CO_2C_2H_5$
$SbCl_5,C_6H_5.CH_2CO_2H$ — $2SbCl_5,C_2O_4(C_2H_5)_2$
$SbCl_5,CH_2(CO_2H)_2$ — $2SbCl_5,CH_2(CO_2C_2H_5)_2$
$2SbCl_5,C_2H_4(CO_2C_2H_5)_2$ — $C_6H_4(COO.SbCl_4)_2$
$2SbCl_5,CH_3.CO.CH_2.CO_2C_2H_5$

Außerdem Derivate des Kohlensäureäthylesters und folgender Oxysäuren: Milch-, Mandel-, Salicyl-, Wein- und Citronensäure, sowie der Ester der beiden letzteren. Die Anzahl der in die Molekularverb. eintretenden $SbCl_5$-Moleküle ist abhängig von der Anzahl der Carboxyle. Bei höherer Temp. zersetzen sich die Körper unter intramolekularer Chlorierung. ROSENHEIM u. LÖWENSTAMM. — Aehnliche Verbb. auch bei ROSENHEIM, LÖWENSTAMM u. SINGER (*Ber.* **36**, (1903) 1833); ROSENHEIM u. LEVY (*Ber.* **37**, (1904) 3662) (vgl. Nachtrag).

Hierher gehört wohl auch die von ANSCHÜTZ u. EVANS (*Ann.* **239**, (1887) 293; **253**, (1889) 103) beschriebene Verb. $SbCl_4.CO_2—CO_2.SbCl_4$.

F. Verbindung des Antimontribromids. $SbBr_3,C_5H_5N,3HBr$. — Eine Lsg. von Pyridin in überschüss. HBr wird unter Kühlung mit W. allmählich mit einer solchen von $SbBr_3$ in HBr versetzt. Der ausfallende Nd. wird mit A. von 95 % ausgewaschen. — Kleine, gelbe Kristalle, in verd. HCl lösl., in C_6H_6 und Ae. unl., in A. und $CHCl_3$ swl. Beim Erhitzen bildet sich Sb_2O_3, ebenso bei Einw. von HNO_3; W. scheidet ein basisches Salz aus. HAYES (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, 360; *C.-B.* **1902**. I, 1165).

G. Verbindungen des Antimonpentabromids. a) *Mit Pyridin.* $SbBr_5,2[C_5H_5N.HBr]$. — Man versetzt Ae., der unter Eiskühlung und Lichtabschluß mit HBr gesättigt ist, mit trockener Antimonsäure und setzt zu der so erhaltenen, tiefbraunen Lsg. eine alkoholische Lsg. von C_5H_5N,HBr. Der ausfallende Nd. wird durch gelindes Erwärmen in Lsg. gebracht und nach Zusatz einiger Tropfen Br wieder abgekühlt. Schwarze Kristallblättchen. ROSENHEIM u. STELLMANN (*Ber.* **34**, (1901) 3378).

b) *Mit Chinolin.* $SbBr_5,2[C_9H_7N.HBr]$. — Analog. der Pyridinverb., jedoch gelblichweiße Kristallnadeln. ROSENHEIM u. STELLMANN.

c) *Mit Dimethylanilin.* $SbBr_5,2[C_6H_5.N(CH_3)_2.HBr]$. — Analog der Pyridinverb., jedoch gelblichweiße Kristallnadeln.

H. Verbindung des Antimontrijodids. $SbJ_3,3C_6H_5.NH_2$. — Aus den Komponenten bei 100 bis 120°. Setzt sich bei Ueberschuß von Anilin in kleinen, gelben Nadeln ab, deren Färbung jedenfalls von freiem J herrührt. Analog der entsprechenden Cl-Verb. (S. 778). Wird bei der Destillation zum großen Teil zersetzt. Lösl. in Kalilauge; die Lsg. reagiert beim Sdp. nach: $SbJ_3,3C_6H_5.NH_2 + 4KOH = 3C_6H_5.NH_2 + 3KJ + KSbO_2 + 2H_2O$. SCHIFF (*Compt. rend.* **56**, (1863) 1095; *Ber.* **34**, (1901) 805).

Antimon und Kalium.

Uebersicht: I. Antimonkalium, S. 782. — II. Antimon, Kalium und Sauerstoff, S. 782. — III. Antimon, Kalium und Schwefel, S. 788. — IV. Antimon, Kalium und Selen, S. 791. — V. Antimon, Kalium und Halogene, S. 792. — VI. Antimon, Kalium und Kohlenstoff, S. 797.

I. Antimonkalium. — Es ist bisher nicht ermittelt, welche Verbb. die hier zu beschreibenden Legierungen enthalten. — 1. Vier Vol. Sb-Pulver legieren sich mit einem Vol. K leicht unter Feuererscheinung. Gay-Lussac u. Thénard. Erwärmt man beide Metalle, so findet meist eine sehr heftige Explosion statt. Wiederhold (*Pogg.* **122**, (1864) 486). — 2. Man erhitzt 1 Mol. Sb_2O_3 mit 8 At. K in einem Porzellantiegel. Wiederhold. — 3. Man glüht 12 T. Sb mit 10 T. Kaliumkarbonat und 2 T. Kohle; bei Anwendung von mehr C entsteht eine schwarze, pyrophorische Masse. Serullas (*J. Chim. Phys.* **91**, (1821) 123). — 4. Erhitzt man gleiche Tl. Sb oder geröstetes Sb_2S_3 und $KH_5C_4O_6$ zwei Stunden lang im verschlossenen Tiegel zu starker Rotglut, so erhält man eine etwa 5 % K enthaltende Legierung. Vauquelin (*Ann. Chim. Phys.* **7**, (1818) 32). — 5. Man erhitzt ein Gemenge von 4 T. Sb und 5 T. $KH_5C_4O_6$ im bedeckten Tiegel langsam bis zur Verkohlung des Tartrats, darauf eine Stunde lang zum Weißglühen und läßt im luftdicht verschlossenen Ofen erkalten; enthält alsdann 12 % Kalium. Löwig u. Schweizer (*Ann.* **75**, (1850) 316). — 6. Man glüht an der Luft geröstetes Kaliumantimonyltartrat für sich, oder ungeröstetes mit $^1/_{16}$ seines Gewichts an KNO_3; die so erhaltene Legierung ist sehr reich an K. Ungeröstetes Kaliumantimonyltartrat gibt, für sich geglüht, eine schwarze, pyrophorische Masse. Serullas. — Unter Steinöl aufzubewahren. — Grauweiß, weich, von feinkörnigem Gefüge; ziemlich leicht schmelzbar. Nach 5) kristallinischer, metallglänzender Regulus. Löwig u. Schweizer. Nach 6) dargestellt läßt sich die Legierung wegen ihres hohen K-Gehaltes platt schlagen und gibt beim Hämmern Funken. Serullas. Oxydiert sich rasch an der Luft, wenn gepulvert unter Wärmeentw., so daß sich Papier entzündet; diese Entzündung verhindert man durch Zusatz von 2 bis 3 T. feinem Quarzsand. Löwig u. Schweizer. W. zers. unter Entw. von H und Abscheidung von Sb in Gestalt eines sammetschwarzen Pulvers. As-haltiges Sb liefert dabei AsH_3. — K-reichere Legierungen drehen sich auf mit W. bedecktem Hg lebhaft herum. Serullas.

II. Antimon, Kalium und Sauerstoff. *Uebersicht:* A. *Kaliumantimonite.* a) KSb_3O_5, S. 782. — b) $K_2Sb_{16}O_{25},7H_2O$, S. 782. — c) *Nicht näher untersuchte Antimonite*, S. 782.

B. *Kaliumhypoantimonat*, S. 783.

C. *Kaliumantimonat.* a) $KH_2SbO_4,2.5H_2O$, Kaliumorthoantimonat, S. 783. — b) Kaliumpyroantimonate. α) $K_4Sb_2O_7$, S. 783. — β) $K_2H_2Sb_2O_7,4H_2O$, S. 783. — c) $KSbO_3,nH_2O$, Kaliummetaantimonat, S. 784. — d) $K_2H_2Sb_2O_{7},nH_2O$, S. 786. — e) Sog. Kaliumtriantimonate. α) $K_2O,2Sb_2O_5$?, S. 787. — β) $2K_2O,3Sb_2O_5$, S. 787. — f) Sog. Kaliumtetraantimonat, $K_2O,Sb_2O_5,9H_2O$, S. 788.

A. Kaliumantimonite. a) KSb_3O_5 (*auch mit* $1.5H_2O$). — Erhitzt man eine Lsg. von 2 T. KOH in 2 T. W., worin 1 T. Sb_2O_3 verteilt ist, zum Sd., so scheidet sich nach kurzer Zeit a) wasserfrei aus. Fügt man dagegen zu der sd. Kalilauge so lange Sb_2O_3, als es gelöst wird, so kristallisiert das Salz beim Abkühlen mit 1.5 Mol. H_2O. — Das wasserfreie Salz bildet rhombische Prismen, das wasserhaltige rechtwinklige Blättchen. Zerfällt an der Luft rasch in Sb_2O_3 und K_2CO_3. Kaltes W. zers. zuerst unter Ausscheidung von prismatischem, später, wenn das W. 5 % KOH aufgenommen hat, unter Ausscheidung von regulärem Sb_2O_3. Etwa 17 %iges KOH zersetzt das Salz nicht. Cormimboeuf (*Compt. rend.* **115**, 1305; *C.-B.* **1893**, I, 250).

b) $K_2Sb_{16}O_{25},7H_2O$. — Leitet man bis zur beginnenden Trübung CO_2 in die Fl., aus der sich das wasserhaltige Salz a) abgeschieden hat, so kristallisiert b) nach einiger Zeit aus. — Sehr kleine Kristalle. Beständig gegen k. W.; wird durch sd. W. zers. Cormimboeuf (*Rev. Chim. anal. appl.* **3**, 53; *C.-B.* **1895**, 1, 946).

c) *Nicht näher untersuchte Antimonite.* — 1. Durch Behandeln von Sb_2O_3 oder Antimonoxychlorid mit wss. KOH erhält man ein grauweißes, körniges Pulver, das ein wenig in W. l. ist. Berzelius (*Schw.* **6**, (1812) 144; **22**, (1818) 69). Es gibt bei wiederholtem Auswaschen mit W. solange KOH ab, bis sein Gehalt an K_2O auf 6.25 % gesunken ist;

dann löst es sich vollständig in 425 T. h. Wasser. BRANDES (*Schw.* 62, (1831) 199). Löst sich weniger in konz., als in verd. KOH. Aus der Lsg. in konz. sd. KOH kristallisiert es beim Erkalten in glänzenden, wasserhellen, kleinen Prismen aus. BERZELIUS. Aus der Lsg. in verd. KOH scheidet sich, wenn sie einige Zeit an der Luft steht, die Verb. B. aus, während die Lsg. CO_2 aufnimmt. LIEBIG (*Handwörterb.* 1, 414). — 2. Durch Schmelzen von Sb_2O_3 mit K_2CO_3 entsteht unter Entw. von CO_2 bei Ueberschuß von Sb_2O_3 eine leicht schmelzbare Verb., bei Ueberschuß von K_2CO_3 ein schwerer schmelzbares Antimonit, das unter Abscheidung von Sb in B. übergeht. LIEBIG. — 3. Schmilzt man Sb_2O_3 mit K_2CO_3 und kocht die Schmelze mit W. aus, so hinterbleibt ein Antimonit, dessen Zus. keiner einfachen Formel entspricht. H. ROSE u. VARRENTRAPP (*Pogg.* 47, (1839) 326). — 4. Frisch gefälltes Sb_2O_3 löst sich in viel KOH und sehr viel K_2CO_3-Lsg.; behandelt man es mit weniger KOH, als zur Lsg. nötig ist, so bildet sich ein sehr saures Antimonit, dem durch anhaltendes Waschen mit W. das K_2O bis auf 1% entzogen werden kann. ROSE u. VARRENTRAPP.

B. Kaliumhypoantimonat. — BERZELIUS glaubte durch Schmelzen von Sb_2O_4 mit K_2CO_3 eine Verb. $K_2Sb_2O_5$, und aus dieser durch Behandeln mit CO_2 eine solche $K_2Sb_4O_9$ erhalten zu haben, teilt jedoch später (*Lehrb.*, 5. Aufl. 3, 189) mit, daß hierin wahrscheinlich nur Gemische von Antimonit und Antimonat vorlagen, was aus ihrem Verhalten gegen H_2O hervorgehe. Vgl. auch S. 687 und S. 708.

Erhitzt man Sb oder Sb_2S_3 mit $KHSO_4$ so lange, bis die Schmelze bei Rotglut zu erstarren beginnt, so löst sie sich größtenteils, zuweilen vollständig in W. Diese Lsg. soll Hypoantimonat enthalten, da sie mit $AuCl_3$ nach: $3Sb_2O_4 + 2AuCl_3 + 3H_2O = 3Sb_2O_5 + 2Au + 6HCl$ reagiert. Fügt man später $NaAuCl_4$ hinzu, so scheidet sich sogleich $Na_2H_2Sb_2O_7$ und später das Au aus (was eigentlich dafür sprechen würde, daß auch hierin nur eine Mischung von Antimonit und Antimonat vorliegt. EPHR.) Aus der Lsg. der Schmelze in W. fällt H_2SO_4 nach einiger Zeit ein Hydrat des Sb_2O_4, aber unvollständig. H_2S fällt aus der mit Weinsäure angesäuerten Lsg. Sb_2S_4 (vgl. jedoch S. 716) WEBSKY (*Z. anal. Chem.* 11, (1872) 124; vgl. auch S. 708). — Auch beim Schmelzen von Sb mit K_2SO_4 bildet sich neben Sulfantimonit Kaliumhypoantimonat(?), LIEBIG, vgl. S. 661.

C. Kaliumantimonate. a) $KH_2SbO_4.2.5H_2O$ (*Kaliumorthoantimonat?*). — Man fällt die wss. Lsg. von Sb_2O_5 (vgl. S. 693) mit Kaliumacetat. Weißer Nd.; enthält an der Luft getrocknet 23.03 H_2O, ber. 23.33. Verliert über H_2SO_4 2.5 Mol. H_2O; enthält dann 8.10 H_2O; ber. 8.00. Bei 100° ist das entwässerte Salz ziemlich beständig, verliert unterhalb 300° sein gesamtes W. und erträgt Rotglut ohne Zers. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] 21, (1899) 57).

b) *Kaliumpyroantimonat.* α) $K_4Sb_2O_7$? (*Tetrakaliumpyroantimonat?*) — FRÉMY's *neutrales Kaliummetaantimonat.* — Beim Schmelzen von Sb_2O_5 oder von $KSbO_3$ (c) mit 3 T. KOH erhält man eine alkalische, in W. lösl. M.; bei langsamem Verdunsten der Lsg. scheiden sich warzenförmige Kristalle eines zerfließlichen Salzes aus, das schwer zu reinigen ist. FRÉMY fand in dem zwischen Filtrierpapier getrockneten Salz das Verhältnis $K_2O : Sb_2O_5 = 1.73$ bzw. 1.63 : 1. Wird durch W. zers. und zwar durch k. unter B. von b. β), durch h. unter B. von c). FRÉMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 12, (1844) 502; 23, (1848) 408; *J. prakt. Chem.* 34, (1845) 295; 45 (1848) 211). — v. KNORRE u. OLSCHEWSKY (*Ber.* 20, (1887) 3044) gelang es nicht, auf diese Weise ein Salz von obiger Zus. darzustellen; beim Eindampfen der Lsg. erhielten sie eine zerfließliche M., aus der sie kein KOH-freies Prod. isolieren konnten. Sie vermuten daher, daß auch FRÉMY's Prod. mit KOH verunreinigt war. Ebenso wenig gelang es DELACROIX (*J. Pharm. Chim.* [6] 6, (1897) 533), die FRÉMY'sche Verb. zu erhalten. Vgl. auch S. 696.

β) $K_2H_2Sb_2O_7,4H_2O$. *Dikaliumpyroantimonat.* — *Sog. körniges Kaliumantimonat,* FRÉMY's *saures Kaliummetaantimonat.* — Gründe für die Auffassung als Pyroantimonat vgl. S. 694. — 1. Bildet sich bei der Zers. von α) mit k. W. FRÉMY. v. KNORRE u. OLSCHEWSKY erhielten auf diese Art die Verb. nicht; aus der Lsg. der betr. Schmelze wurde durch A. die Verb. c) gefällt. — 2. Man erhitzt 1 T. Sb mit 4 T. KNO_3 im Tontiegel zur Rotglut, beseitigt aus der Schmelze KNO_3 und KNO_2 durch Waschen mit k. W., und kocht sie darauf zwei bis drei Stunden lang mit W. wobei sie sich fast völlig löst. Die Fl. wird stark alkal. gemacht und verdampft, bis herausgenommene Tropfen beim Erkalten kristallisieren. Das ausgeschiedene Salz wird durch Aufstreichen auf Thon von der Mutterlauge befreit und, um es völlig von anhängendem KOH zu reinigen, noch wiederholt mit k. W. ausgewaschen. FRÉMY (*J. prakt. Chem.* 45, (1848) 213). Auch auf diese Weise erhielten v. KNORRE u. OLSCHEWSKY lediglich das gummiartige Salz c); HEFFTER (*Pogg.* 86, (1852) 437) konnte nach diesem Verfahren das Salz, allerdings in schlechter Ausbeute darstellen. RAMMELS-

BERG (*Pogg.* **52**, (1841) 197), erhielt durch Erhitzen von Sb mit der sechsfachen Menge KNO_3 ein Salz von körnig kristallinischer Struktur und der annähernden Zus. von *β*). — Durch Verpuffen von c) mit KNO_3 erhielt HEFFTER eine Schmelze, deren Lsg. Na-Salze direkt kristallinisch fällte. — Das von BRUNNER (*Dingl.* **159**, 356; *J. B.* **1861**, 266) angegebene Verfahren, Verpuffen von Kaliumantimonyltartrat mit KNO_3, liefert nach v. KNORRE u. OLSCHEWSKY kein reines Antimonat; $K_2O : Sb_2O_5$ verhielten sich in verschiedenen Proben wie 1 : 1.11; 1 : 1.34. — 3. Man fällt eine 2 bis 2.5 %ige Lsg. von c) mit mehreren Vol. starkem Alkohol. DELACROIX (*J. Pharm. Chim.* [6] **6**, (1897) 533). — 4. Scheidet sich aus einer K-Antimonatlsg., die durch Oxydation einer alkalischen Antimonitlsg. mit $KMnO_4$ gewonnen wird, beim Verdampfen und Erkalten aus. REYNOSO (*Compt. rend.* **32**, 644; *J. prakt. Chem.* **53**, (1851) 127), v. KNORRE u. OLSCHEWSKY (*Ber.* **20**, (1887) 3048).

Weißes, nicht zerfließliches körniges Pulver. Enthält lufttrocken 4 Mol. Wasser, v. KNORRE u. OLSCHEWSKY, 5 Mol., DELACROIX, 6 Mol. FRÉMY, HEFFTER. Nach dem Trocknen bei 100° enthält es noch 3 Mol. H_2O, v. KNORRE u. OLSCHEWSKY, DELACROIX, nach dem Trocknen im Vakuum über H_2SO_4 ein wenig mehr. Das bei 100° getrocknete Salz zeigt bei allmählicher Steigerung der Temp. folgende Gewichtsabnahme:

Temp.	122°	135°	150°	170°	200°	225°	240°	280°	330°	Glühtemp.
Verlust in % I.	0.47	—	1.04	1.64	5.23	9.26	9.89	10.51	10.70	15.80
" " " II.	—	0.41	0.65	1.55	6.56	—	—	10.52	11.02	—

Bei 300° enthält die Probe I. noch 5.02 % H_2O, während der Formel $K_2H_2Sb_2O_7$ 4.17 % entsprechen. Nach FRÉMY enthält es die dieser Formel entsprechende Menge W., wenn es bei 200° getrocknet ist. Probe I. war käuflich bezogen, Probe II. nach 4) dargestellt. v. KNORRE u. OLSCHEWSKY. — 100 T. W. von 20° lösen 2.81 T. wasserfreies Salz; D.[18] der gesättigten Lsg. 1.0263. Läßt man die k. gesättigte Lsg. im Vakuum verdampfen, so erhält man das Salz wieder als weiße, kristallinische M., die, im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet, der Formel $K_2H_2Sb_2O_7,4H_2O$ entspricht. Dampft man die h. gesättigte, wss. Lsg. im Wasserbad zur Trockne, so entsteht c). v. KNORRE u. OLSCHEWSKY. — Sowohl verd. als auch konz. Lsgg. geben *mit CH_3CO_2Na sofort einen kristallinischen Nd.* von $Na_2H_2Sb_2O_7$, FRÉMY, v. KNORRE u. OLSCHEWSKY. — NH_4Cl bringt in der Lsg. keinen Nd. hervor. FRÉMY. — Wird im Gegensatz zu c) durch zwei- bis dreimaliges Glühen mit NH_4Cl völlig zersetzt. v. KNORRE u. OLSCHEWSKY.

Lufttrocken.	ber. v. KNORRE u. OLSCHEWSKY.	v. KNORRE u. OLSCHEWSKY käufl.	v. KNORRE u. OLSCHEWSKY nach 4)	RAMMELSBERG nach 2)
K_2O	18.70	18.95	18.97	19.10
Sb_2O_5	63.44	64.01	63.46	66.15
$5H_2O$	17.86	17.04	17.57	17.17
$K_2H_2Sb_2O_7,4H_2O$	100.00	100.00	100.00	102.42

bei 100° getr.		v. KNORRE u. OLSCHEWSKY käufl. Salz.
K_2O	19.39	19.53
Sb_2O_5	65.79	65.29
$4H_2O$	14.82	15.18
$K_2H_2Sb_2O_7,3H_2O$	100.00	100.00

Die von v. KNORRE u. OLSCHEWSKY ber. Zahlen ergeben sich z. T. aus einer früheren Arbeit, *Ber.* **18** (1885) 2353).

(Ber. für $K_2H_2Sb_2O_7,6H_2O$	17.45 % K_2O	59.21 % Sb_2O_5	23.34 % H_2O
Gefunden von FRÉMY	16.6 " "	61.0 " "	21.6 " "
" " HEFFTER	18.32 " "	59.56 " "	22.22 " "

c) $KSbO_3,nH_2O$. (*Kaliummetaantimonat*). — Gummiartiges Kaliumantimonat; antimonsaures Kalium von FRÉMY. — Gründe für die Auffassung als Metaantimonat vgl. S. 694. — Bei der Darst. von Kaliumantimonat erhält man meistens dieses Salz, vgl. b, *β*). — 1. Man schmilzt einen T. Sb oder auch Sb_2O_3 oder Sb_2S_3 mit drei bis vier T. KNO_3 eine Stunde lang bei dunkler Rotglut. Schmilzt

man bei zu niedriger Temp., so entsteht sehr viel unl. Antimonat. Frémy (*J. prakt. Chem.* **34**, (1845) 293). Nachdem die Schmelze wiederholt mit k. W. ausgelaugt worden ist, wird sie längere Zeit mit W. gekocht; die hierbei erhaltene, farblose, schwach alkalisch reagierende Fl. gibt beim Eindampfen eine honiggelbe, durchsichtige, gummiartige, rissige M., welche nach vollständiger Verflüchtigung des W. weiß und undurchsichtig wird. Berzelius, v. Knorre u. Olschewsky (*Ber.* **18**, (1885) 2353; **20**, (1887) 3046). — 2. Man trägt ein Gemenge von 1 T. entwässertem Kaliumantimonyltartrat und 1 T. KNO_3 in einen glühenden Tiegel ein, fügt zu der heißen Schmelze nach und nach $^1/_2$ T. KOH und erhält sie eine halbe Stunde lang in ruhigem Fluß. Die Schmelze löst sich in h. W.; beim Verdampfen der Lsg. scheidet sich das Salz aus. Dexter (*Pogg.* **100**, (1857) 564); Beilstein u. v. Bläse (*Bull. Acad. Pétersb. N. S.* **1**, 97, 201, 209; *C.-B.* **1889**, I, 803; **1890**, 1, 350). — 3. Man fügt zu der zum Sd. erhitzten Lsg. von Sb_2S_5 in überschüss. KOH eine zur Entschwefelung genügende Menge $Cu(OH)_2$ hinzu, filtriert und verdampft. Die sich ausscheidende, warzige M. wird mit wenig k. W. gewaschen, worin sie ziemlich lösl. ist, und auf Thon getrocknet. Riekher (*Dingl.* **145**, (1857) 313); v. Knorre u. Olschewsky. Nach Duyk (*Bull. soc. roy. de Pharm. de Bruxelles* **37**, 109; *C.-B.* **1893**, II, 254), werden 100 g Sb_2S_3, 150 g K_2CO_3, 100 g $Ca(OH)_2$, 20 g S mit 12 Lit. W. angerührt und die Mischung acht Tage lang unter bisweiligem Umrühren stehen gelassen; man filtriert alsdann, kocht das Filtrat mit 120 g CuO, trennt vom ausgeschiedenen CuS und verdampft. Duyk schreibt Einleiten von CO_2 vor, doch würde hierbei d) gebildet werden. — 4. Man behandelt b, β), dargest. nach 4), mit sd. Wasser. v. Knorre u. Olschewsky. — Man fügt zu der in der Kälte bereiteten Lsg. einer Schmelze von Sb_2O_5 oder K-Antimonat mit der dreifachen Menge KOH Alkohol. v. Knorre u. Olschewsky. — Um käufl. Präparate zu reinigen, bzw. eine Lsg. des Salzes als Reagens darzustellen, verfährt man nach Beilstein und v. Bläse in der Art, daß man das gepulverte Salz zunächst mit k. W. zur Entfernung verunreinigender, von der Darst. herrührender Körper auswäscht, dann mit konz. NH_3 angerührt in einer verschlossenen Flasche zwei Tage lang stehen läßt, hierauf mit viel W. verd. und bis zur Verflüchtigung des NH_3 kocht. Durch diese Behandlung mit NH_3 wird die Löslichkeit des Antimonats erhöht; eine solche Lsg. kann 36 g $KSbO_3$ im Liter enthalten.

Farblose, mehr oder weniger durchsichtige Körner oder auch weißes Pulver. — Der W.-Gehalt ist wechselnd: Frémy fand in einer im Vakuum getrockneten Probe 18.1 %, Heffter in einer lufttrockenen 22.40, v. Knorre und Olschewsky ebenfalls in lufttrockenen Salzen verschiedener Darstellungen 16.36 bis 25.94 % H_2O. Die in dem bei 100° getrockneten Salz enthaltene W.-Menge führt zu der Formel $2KSbO_3,3H_2O$. Das Salz b, β) enthält bei 100° getrocknet eine der Formel $K_2H_2Sb_2O_7,3H_2O$ entsprechende W.-Menge. Eine über H_2SO_4 getrocknete Probe enthielt 12.3 % H_2O. v. Knorre u. Olschewsky. Frémy spricht diesen W.-Gehalt einem Salze zu, das bei 160° getrocknet ist; ein solches Salz ist nach v. Knorre und Olschewsky viel wasserärmer (vgl. die folgende Tabelle). Bei allmählich gesteigerter Temp. verliert das Salz nach und nach, nicht sprungweise, das H_2O:

Temp.	125°	150°	175°	185°	200°	225°	250°	280°	350°	Glühtemp.
H_2O-Verlust in %: I	1.26	2.64	3.43	3.83	4.29	5.14	5.71	6.39	6.79	11.77
" " %: II	1.07	2.30	3.03	—	3.91	4.62	5.59	6.14	6.48	11.43

Probe I. war nach 1), Probe II. nach 4) dargestellt worden. Bei 185° getrocknet enthält das Salz somit noch 1 Mol. W. (ber. 8.00 %, gef. 8.26 %), bei 350° getrocknet noch etwas mehr als $^1/_2$ Mol. H_2O; (ber. 4.17 %, gef. 5.34 %).

Das lufttrockene Salz löst sich langsam in k., leicht in h. W., Berzelius; das bei 100° getrocknete löst sich in k. W. schwer, in h. bei längerem Erwärmen leicht, v. Knorre u. Olschewsky; das bei 160° getrocknete ist bei gewöhnl. Temp. unl. in W., bei Kochen löst es sich langsam. Frémy. — Starke SS. fällen aus der Lsg. Antimonsäurehydrat; leitet man CO_2 in die Lsg.,

so scheidet sich das saure Salz d) aus. v. KNORRE u. OLSCHEWSKY. — Das geglühte Salz entwickelt beim Uebergießen mit HCl nach HEFFTER CO_2, was von v. KNORRE und OLSCHEWSKY bestritten wird. — Na-Salze fällen aus der konz. Lsg. einen flockigen, bald kristallinisch werdenden Nd., in verd. Lsg. nach einiger Zeit einen kristallinischen Nd. v. KNORRE u. OLSCHEWSKY. Nach FRÉMY löst sich der zuerst entstehende flockige Nd. wieder auf, und dann erst scheidet er sich kristallinisch aus. Die *in der Kälte bereitete Lsg.* einer Schmelze von Sb_2O_5 oder K-Antimonat mit der dreifachen Menge KOH, und die nach 2) erhaltene Lsg. geben *mit CH_3CO_2Na einen flockigen Nd.*; erhitzt man aber die Lsg. zum Sd. und läßt sie wieder erkalten, so zeigt der durch CH_3CO_2Na hervorgebrachte Nd. kristallinische Beschaffenheit (vgl. b, β). Das aus der bei gewöhnl. Temp. bereiteten Lsg. durch A. gefällte Salz zeigt in k. wss. Lsg. gegen CH_3CO_2Na ein ähnliches Verhalten: beim Versetzen mit wenig Na-Salz entsteht eine wieder verschwindende Trübung; auch die durch mehr Acetat bewirkte, flockige Ausscheidung löst sich in viel W. Kocht man die Lsg., so wird das kristallinische Salz b, β) niedergeschlagen. Läßt man die auf 1 : 100 verd., in der Kälte bereitete Lsg. 24 Stunden stehen, so bildet sich gleichfalls der kristallinische Nd. direkt; eine konz. Lsg. (1 : 10) zeigt dieses Verhalten nicht. — Lsgg. von NH_4Cl, auch verdd., werden durch das gummiartige Salz gefällt. FRÉMY. — Durch Erhitzen mit NH_4Cl wird das Salz zers., vollständig aber nur, wenn es vorher mit HCl abgedampft wurde; sonst erreicht man selbst durch zwanzigmaliges Glühen kein gleichbleibendes Gewicht. v. KNORRE u. OLSCHEWSKY. — Gibt beim Glühen mit Schwefel K_2SO_4 und Sb_2S_3. UNGER (*Arch. Pharm.* [2] **147**, (1871) 195). — Beim Erhitzen im CS_2-Strome bildet sich dunkelbraunes, kristallinisches $KSbS_2$. MÜLLER (*Pogg.* **127**, (1866) 413). — Bei der Elektrolyse der Lsg. werden Anoden von Retorten- oder Holzkohle sehr leicht zerstört; dabei bildet sich ein in W. lösl. Nd., der aus Sb, C, H und O besteht, das „Stibiomellogen". Auch Graphitelektroden zerfallen rasch. BARTOLI u. PAPASOGLI (*Gazz. chim. ital.* **13**, 22; *J. B.* **1883**, 223).

geglüht.	HEFFTER. nach 1)		Gef. Mol. Verhältn.
K_2O	21.21	21.29	1
Sb_2O_5	78.79	78.71	1
$KSbO_3$	100.00	100.00	

Bei 100° getrocknet.		v. KNORRE u. OLSCHEWSKY. nach b, β. 2)	nach 1)		nach 4)	nach 5)
K_2O	20.14	19.79	19.89		20.20	
Sb_2O_5	68.32	69.10	67.62		68.37	
$3H_2O$	11.54	11.10	12.49	11.77	11.43	10.82
$KSbO_3,1.5H_2O$	100.00	99.99	100.00		100.00	

Lufttrocken.	HEFFTER. nach 1)	v. KNORRE u. OLSCHEWSKY. nach 3)	nach 4)	nach 5)
K_2O	18.03	18.28	16.40	18.83
Sb_2O_5	59.57	61.02	57.66	61.56
nH_2O	22.40	20.70	25.94	19.61
$KSbO_3,nH_2O$	100.00	100.00	100.00	100.00

worin sich $K_2O:Sb_2O_5:H_2O$ verhalten wie 1.03 : 1 : 6.68; 1.01 : 1 : 6.03; 0.96 : 1 : 7.99; 1.04 : 1 : 5.66.

d) $K_2H_3Sb_3O_{10},nH_2O$. — Antimonium diaphoreticum ablutum; Cerussa Antimonii; Calx Antimonii alba. — Wurde von BERZELIUS, FRÉMY, FIGUIER (*J. Pharm.* **25**, (1839) 92; *Ann.* **30**, (1839) 238), für $K_2O,2Sb_2O_5$ angesehen; HEFFTER sowie v. KNORRE u. OLSCHEWSKY (*Ber.* **18**, (1885) 2357) stellten die obige Zus. fest. — Wird durch Einleiten von CO_2 in die Lsg. von c) als weißer Nd. erhalten. FIGUIER, BERZELIUS, HEFFTER, v. KNORRE und OLSCHEWSKY. Leitet man nach der Entfernung des ausge-

schiedenen Salzes aus der Fl. von neuem CO_2 ein, so erhält man wiederum eine Fällung des Salzes, und es kann auf diese Weise das gesamte $KSbO_3$ in d) verwandelt werden. v. KNORRE u. OLSCHEWSKY. Ebenso durch Einleiten von CO_2 in die k. bereitete Lsg. von b, β). DELACROIX. Auch durch sehr vorsichtigen Zusatz von Essigsäure, wobei die Rk. stets noch alkal. bleiben muß, läßt sich das Salz darstellen. BUCHNER (*Repert.* 66, 168), FIGUIER. — 2. Scheidet sich bei längerem Kochen von c) mit H_2O, sowie auf Zusatz von K_2SO_4 zu einer sd. Lsg. von c) in geringer Menge aus. HEFFTER. — 3. Kocht man Antimonsäure mit überschüss. KOH, verdampft zur Trockne und glüht, so bleibt bei der Behandlung mit sd. W. eine kleine Menge von d) zurück. BUCHNER. Vgl. S. 691. — 4. Scheidet sich bei der Behandlung von Sb_2S_5 mit mäßig konz. wss. KOH ab, vgl. $K_2HSbO_2S_2$ (S. 789). RAMMELSBERG. — 5. Man verpufft ein Gemenge von Sb oder Sb_2S_3 mit KNO_3 und zieht das Rk.-Prod. mit W. aus. FIGUIER. — Blendend weißes, feines Pulver. An der Luft getrocknet, besitzt es wechselnden W.-Gehalt, zwischen 19.05 und 24.09 %; HEFFTER gibt etwa 13 % an; bei 100° getrocknet entspricht die Zus. der Formel $K_2H_8Sb_3O_{10},2H_2O$ (ber. 9.89 %; gef. 9.80 % H_2O). Beim Trocknen bei allmählich gesteigerter Temp. verliert es folgende Wassermengen:

Temp.	125	150	175	200	225	250	280	350	Glühtemp.
% H_2O	1.02	2.13	3.18	4.00	4.81	5.46	6.30	6.47	9.80

Bei etwa 245° entspricht der W.-Gehalt der Formel $K_2H_8Sb_3O_{10}$, ber. 4.49 %, gef. 4.59 %; bis 350° nimmt er dann nicht mehr beträchtlich ab. v. KNORRE u. OLSCHEWSKY. — Rötet feuchtes Lackmuspapier. HEFFTER. — Swl. in k. und h. W. Erhitzt man es mit W. im geschlossenen Rohr längere Zeit auf 180°, so scheint es zersetzt zu werden; eine beträchtliche Menge K-Antimonat geht in Lsg. und die filtrierte, neutral reagierende Fl. fällt Na-Salze sofort kristallinisch (vgl. b, β). v. KNORRE u. OLSCHEWSKY. — Löst sich beim Kochen in konz. wss. KOH und scheidet sich beim Erkalten größtenteils unverändert wieder aus; um es in c) zu verwandeln muß es mit KOH geschmolzen werden. FRÉMY.

Geglüht.	Nach 2) durch Fällung mit K_2SO_4	HEFFTER. Nach 2) durch Kochen mit Wasser.	Gef. Mol. Verhältn.
K_2O	15.41	15.79	2
Sb_2O_5	84.59	84.21	3
$K_4Sb_6O_{17}$	100.00	100.00	

Lufttrocken.	HEFFTER. nach 1)	v. KNORRE u. OLSCHEWSKY. nach 1)	GUIBOURG.
$2K_2O$	13.62	13.21	10.97
$3Sb_2O_3$	73.09	67.03	76.73
nH_2O	12.99	19.76	12.30
$K_2H_8Sb_3O_{10},nH_2O$	99.70	100.00	100.00

in $K_2O:Sb_2O_3:H_2O$ sich verhalten wie 1.90 : 3 : 9.47; 2.01 : 3 : 15.71; 1.46 : 3 : 8.54.

e) *Sog. Kaliumtriantimonate.* α) $K_2O,2Sb_2O_5$? — Neutralisiert man die freie Säure (92) mit KOH gegen Phenolphtalein, so tritt bei dieser Sättigungsstufe Neutralität ein. ste Salz ließ sich jedoch, im Gegensatz zum Tetraantimonat (f), nicht isolieren. Die lisierte Lsg. wird beim Kochen wieder sauer; neutralisiert und kocht man abwechselnd, bt die Lsg. schließlich bei der Zus. $4K_2O,5Sb_2O_5$ auch beim Kochen neutral. Diese tzt in der Ruhe ein amorphes Salz ab und behält $K_2H_2Sb_2O_7$ gelöst. DELACROIX.

$2K_2O,3Sb_2O_5,10H_2O$. — Man behandelt die Lsg. der freien Säure mit überschüssigem KOH und fällt mit Alkohol. Amorph. DELACROIX.

		DELACROIX.
K_2O	14.20	14.82
Sb_2O_5	72.26	71.87
H_2O	13.54	13.14
$2K_2O,3Sb_2O_5,10H_2O$	100.00	99.83

bei 180° 3 Mol. H_2O, enthält dann noch 9.71; 9.50 H_2O. Enthält nach d sern durch Erhitzen 15.97; 16.20 K_2O, ber. 16.37.

f) *Sog. Kaliumtetraantimonat.* $K_2O,2Sb_2O_5,9H_2O$. — Darst. vgl. S. 696. Ist, wenn nicht getrocknet, lösl. in W.; die h. konz. Lsg. erstarrt zu einem festen Kuchen; die verd. Lsg. gibt beim Behandeln mit etwas KOH und viel A. Kristalle von K_2O,Sb_2O_5. DELACROIX.

		DELACROIX. kristallisiert.	DELACROIX. amorph.
K_2O	10.53	10.87	10.89
Sb_2O_5	71.41	70.42	71.48
H_2O	18.06	18.71	17.63
$K_2O,2Sb_2O_5,9H_2O$	100.00	100.00	100.00

Verliert bei 100° 4 Mol. H_2O, enthielt dann noch 9.40; 9.30 H_2O; enthielt nach dem völligen Entwässern durch Erhitzen 12.88; 13.20 K_2O; ber. 12.81.

III. Antimon, Kalium und Schwefel. A. *Kaliumsulfantimonite.* — Allgemeines hierüber vgl. S. 714; auch S. 712 u. 723. — a) K_3SbS_3. (*Kaliumorthosulfantimonit*). — Man löst die ber. Menge von Sb_2S_3 in einer Lsg. von K_2S und verdampft rasch in der Hitze, wobei man durch Bedecken des Glases den Luftzutritt beschränkt. — Weitere Bildungsweisen vgl. bei $KSbS_2$ (c). — Kleine, weiße Kristalle, beim Verdunsten der Lsg. im Vakuum große Tetraëder; im Vakuum auf Thon zu trocknen. Lösl. in W.; an der Luft sehr zerfließlich; und rasch veränderlich; wird durch SS., sogar durch CO_2, unter Abscheidung von Sb_2S_3 zersetzt. POUGET (*Compt. rend.* **124**, (1897) 1445; *Ann. Chim. Phys.* [7] **18**, (1899) 513).

		POUGET. 1.	2.	3.
K	35.13	35.84	35.88	35.72
Sb	36.04	36.27	35.91	36.59
S	28.82	27.79	28.13	
K_3SbS_3	99.99	99.90	99.92	

1. und 2. aus heißer Lsg., 3. im Vakuum kristallisiert.

b) $K_4Sb_2S_7$. (*Kaliumpyrosulfantimonit*). — Scheidet sich beim Verdunsten einer Lsg. von Sb_2S_3 in einer konz. Lsg. von K_2S (2 Mol., POUGET) aus. DITTE (*Compt. rend.* **102**, 168 u. 212; *J. B.* 1886, 370); man muß in der Kälte verdunsten. Verhalten dieser Lsg. beim Erwärmen vgl. $KSbS_2$. POUGET. — Bildet sich auch beim Schmelzen von Sb_2S_3 mit überschüss. K_2CO_3 neben Antimonit. BERZELIUS.

c) $KSbS_2$. (*Kaliummetasulfantimonit*). — 1. Kristallisiert aus der Lsg. einer Schmelze von Sb_2S_3 mit K_2CO_3 und S im „passenden Verhältnis" in wenig k. W. in roten, durchsichtigen Kristallen, welche durch W. zers. werden. DITTE. — 2. Man verdampft eine Lsg. von 1 Mol. Sb_2S_3 in 2 Mol. K_2S in der Hitze: $K_4Sb_2S_5 = KSbS_2 + K_3SbS_3$. Während K_3SbS_3 in der Mutterlauge bleibt und daraus erhalten werden kann, kristallisiert zuerst $KSbS_2$. — Kleine rote Kristalle mit schwarzem Reflex, bei geringer Vergrößerung längliche Oktaëder. Unveränderlich an der Luft, unl. in k. W., heißes W. entzieht ihnen K_2S. POUGET (*Compt. rend.* **124**, (1897) 1445; *Ann. Chim. Phys.* [7] **18**, (1899) 522). — 3. Beim Schmelzen von 6 T. Sb_2S_3 mit 3 T. K_2CO_3 neben Antimonit, BERZELIUS, und beim Erhitzen von $KSbO_3$ in einem Strom von CS_2, W. MÜLLER (*Pogg.* **127**, (1866) 413). Nach 3) erhalten dunkelbraun, von kristallinischem Gefüge, zuweilen auch von graphitartigem Aussehen. Swl. in W., auch verd. SS. sind ohne Einw. MÜLLER.

		POUGET.	
K	17.49	17.47	17.95
Sb	53.81	54.44	
S	28.69	28.57	28.52
$KSbS_2$	99.99	100.48	

d) $K_2Sb_4S_7,3H_2O$. — 1. Scheidet sich aus einer Lsg. von Sb_2S_3 in einer weniger konz. Lsg. (vgl. b) von K_2S beim Verdunsten im Vakuum aus. DITTE. — 2. Beim Verd. einer konz. Lsg. von $K_4Sb_2S_7$ oder Abkühlen einer

h. gesättigten Lsg. desselben. POUGET. — Nach 1) kleine, hellrote, durchsichtige, prismatische Kriställchen, welche an beiden Enden pyramidenförmig begrenzt sind. DITTE. — Nach 2) amorpher, roter Nd. POUGET. Bräunt sich am Tageslicht, wird im Sonnenlicht oberflächlich schwarz. DITTE, POUGET. Wl. in W., DITTE, wird durch W. nicht zers. POUGET.

e) $KHSb_4S_7$. — Man leitet in die Lsg. von K_3SbS_3 einen Strom von H_2S. — Starker, dunkelroter Nd., der, in einer H_2S-Atmosphäre gewaschen und auf Thon getrocknet, ein granatrotes Pulver darstellt. Die Mutterlauge enthält noch zwei andere Sulfantimonite, welche nicht rein erhalten werden konnten. POUGET (*Ann. Chim. Phys.* [7] **18**, (1899) 513).

	berechnet.	POUGET. gefunden.
K	5.24	5.68
Sb	64.52	65.21
S	30.11	28.90

f) *Spiessglanzleber, Hepar Antimonii.* — K_2S läßt sich mit Sb_2S_3 in jedem Verhältnisse zusammenschmelzen. 1 Mol. Sb_2S_3 liefert mit 9 Mol. K_2S eine Schmelze, die nach dem Ausgießen beim Erkalten zerspringt; sie ist gepulvert graugelb und löst sich in W. fast vollständig. KOHL (*N. Br. Arch.* **17**, 259). — Durch Schmelzen von 8 T. Sb_2S_3 mit 3 T. K_2CO_3 entsteht eine leberbraune, leicht schmelzbare Masse. BERZELIUS. 16 T. Sb_2S_3 liefern beim Schmelzen mit 1 T. K_2CO_3 eine stahlgraue, spröde M. von muscheligem, nicht kristallinischem, metallglänzendem Bruch. BERZELIUS. Diese Sulfantimonite sind braun, leicht schmelzbar und erstarren, auf eine flache Unterlage ausgegossen, beim Erkalten unter starkem Knistern und Zerspringen. MARX (*Schw.* **59**, (1830) 251). Das Verhalten bei starkem Glühen und gegen W. vgl. S. 715.

B. *Kaliumsulfoxyantimonit.* — Ein solches scheint der *alkalische Spiessglanzsafran* zu sein. — 1. Bleibt als Rückstand bei der Behandlung von Sb_2S_3 mit wss. KOH, BERZELIUS, vgl. S. 710f. Ist in feuchtem Zustande citronengelb, getrocknet bräunlich ockerfarbig, u. Mk. von einheitlichem Aussehen. Schmilzt unter Schäumen zu einem in der Hitze braunen, in der Kälte gelben Glase. Die Zus. eines durch Einw. von k. wss. KOH auf schwarzes Sb_2S_3 bereiteten Körpers entsprach annähernd der Formel $K_3Sb_5O_7S_2$; gef. 24.74% Sb_2S_3, 58.89% Sb_2O_3, 14.85% K_2O, 1.52% H_2O; ber. 25.08% Sb_2S_3, 59.09% Sb_2O_3, 15.83% K_2O. UNGER (*Arch. Pharm.* [2] **147**, (1871) 198). — 2. Bei der Behandlung einer Schmelze von 1 T. Sb_2S_3 mit $^1/_2$ bis 1 T. K_2CO_3 oder 1 T. KNO_3 mit h. W. bleibt ein gelbbrauner Körper zurück, der nach BERZELIUS ein Gemenge von Kaliumantimonit mit einem Antimonoxysulfid vorstellt. Er enthält 12 bis 16% K_2O, LIEBIG. — Schmilzt zu einem gelben Glase, verd. HCl entzieht Kaliumantimonit. BERZELIUS.

C. *Kaliumsulfantimonat.* $K_3SbS_4,4.5H_2O$. — 1. Man läßt die Lsg. von K_3SbS_3 bei Zutritt der Luft verdunsten. POUGET. — 2. Man kocht 11 T. Sb_2S_3 mit 6 T. K_2CO_3, 1 T. S, 3 T. CaO und 20 T. W. zwei Stunden lang, oder man läßt das Gemenge 24 Stunden lang unter öfterem Umschütteln bei gewöhnl. Temp. stehen, filtriert und verdampft zur Kristallisation. LIEBIG (*Handwörterb.* **1**, 434); RAMMELSBERG (*Pogg.* **52**, (1841) 196). — 3. Man schmilzt 12 T. Sb_2S_3 mit 24 T. $KHSO_4$ und 4.5 T. Kohle, bis eine Probe, welche in W. gelöst, mit HCl übersättigt und filtriert wird, durch $BaCl_2$ nur noch getrübt wird; sodann kocht man die M. mit S und H_2O, filtriert und verdampft. GEIGER (*Mag. Pharm.* **29**, 236). — Farblose, körnige, zerfließliche Kristalle oder strahlige Masse, GEIGER; die Kristalle sind gelblich, schmelzen beim Erhitzen und gehen unter W.-Abgabe in eine braune M. über. An der Luft zerfließen sie rasch und bedecken sich mit Sb_2S_3. RAMMELSBERG.

	ber. POUGET.	RAMMELSBERG.	POUGET.
K	26.31	26.15	27.00
Sb	26.79	27.07	25.51
S	28.73	28.63	
H_2O	18.17	18.15	18.38
$K_3SbS_4,4.5H_2O$	100.00	100.00	

D. *Kaliumsulfoxyantimonat.* $K_2HSbO_2S_2$. — 1. Scheidet sich aus der bei der Behandlung von Sb_2S_5 mit mäßig konz. wss. KOH unter Abscheidung von II. C. d) (S. 786) entstehenden Fl. beim Verdampfen aus. RAMMELSBERG

(*Pogg.* **52**, (1841) 199); SCHIFF (*Ann.* **114**, (1860) 202); MAC CAY (*Am. Chem. J.* **17**, 770; *C.-B.* **1896**, I, 414). — 2. Man löst nach: $Sb_2O_3 + 5KOH + 2S = K_2HSbO_2S_2 + KH_2SbO_4 + 2KOH$ Antimontrioxyd mit der gleichen Menge $K_2H_4C_4O_6$ in KOH und erwärmt mit S eine Stunde lang auf dem Wasserbade, worauf man filtriert, konzentriert und kristallisieren läßt. WEINLAND u. GUTMANN (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 414). — 3. Man löst nach: $3Sb_2O_3 + 18KOH + 2K_2S_4 = 3K_2HSbO_2S_2 + 3KH_2SbO_4 + 2K_2S + 9KOH$ zuerst Sb_2O_3 in KOH, wobei man zweckmäßig etwas $K_2H_4C_4O_6$ hinzufügt, setzt dann das Polysulfid hinzu und konzentriert bei 50°, worauf beim Erkalten das Salz ausfällt. WEINLAND u. GUTMANN. — 4. Bildet sich auch beim Kochen von Sb_2S_3 mit S, K_2CO_3, CaO und H_2O. RAMMELSBERG. — Lange nadelförmige Kristalle, RAMMELSBERG, kleine Nadeln, SCHIFF, schwach gelbliche, glänzende, feine Nadeln, WEINLAND u. GUTMANN, kugelförmige Aggregate, MAC CAY. Ueber Schwefelsäure bei Luftabschluß getrocknet tiefgelb. SCHIFF. — Zerfließt nicht an der Luft, überzieht sich jedoch mit einer braunen Schicht. RAMMELSBERG. Verliert sein W. nicht unter 100°. RAMMELSBERG. Gibt beim Erhitzen auf 140 bis 150° vier Fünftel, beim Erhitzen auf 250 bis 260° den Rest seines W. ab. MAC CAY. Schmilzt beim Erhitzen zu einer rotbraunen, nach dem Erkalten pomeranzengelben Masse. — Kaltes W. löst nur teilweise unter Zurücklassung von K-Antimonat, h. W. löst vollständig. RAMMELSBERG, WEINLAND u. GUTMANN. — SS. bewirken Zerfall; die freigemachte Sulfoxyantimonsäure zersetzt sich nach: $8H_3SbO_2S_2 = Sb_2S_5 + 2Sb_2S_3 + 5S + H_3SbO_4 + H_3SbO_3 + 9H_2O$. MAC CAY. Nach RAMMELSBERG zersetzen SS. das Salz unter Abscheidung von II. C. d) (S. 786), H_3SbO_4 und Sb_2S_5, während etwas H_2S frei wird. Erdalkalisalze fällen aus der Lsg. des Salzes farblose, beim Stehen kristallinisch werdende Ndd., $AgNO_3$ erzeugt einen schwarzen, $CuSO_4$ einen dunkelroten, Bleiacetat einen kirschroten Nd. MAC CAY. Aus der Lsg. in h. W. fällt $BaCl_2$ Baryumantimonat und das Filtrat liefert mit SS. reines Sb_2S_5. RAMMELSBERG.

	ber. WEINLAND u. GUTMANN.	RAMMELSBERG.	WEINLAND u. GUTMANN.
K	23.62	22.60	24.1
Sb	36.19	37.80	35.9
S	19.36	18.20	19.1
H_2O (gesamt)	13.59	13.30	13.2

SCHIFF fand in dem über H_2SO_4 getrockneten Salz 1 Mol. H_2O; ber. 20.47 % S, 8.62 % H_2O; gef. 20.2 % S, 8.8 % H_2O.

Aus einer Lsg. von Sb_2S_3 in K_2S-Lsg. oder einer solchen von der Schmelze von 1 Mol. Sb_2S_3 mit 9 Mol. K_2S scheiden sich beim Verdampfen wasserhelle, sternförmig vereinigte, rhombische Blättchen und platte Nadeln aus; von ekelhaft bitterlichem, alkalischem und hepatischem Geschmack; werden bei starkem Erhitzen unter Wasserverlust undurchsichtig und verwandeln sich in eine braune M., die in W. fast gänzlich lösl. ist. — Die Kristalle lösen sich klar in HCl, sie geben mit W. eine farblose Lsg. Aus dieser fällen SS., auch CO_2 und Bikarbonate, Sb_2S_3 (? vgl. unten) aus. Auch an der Luft zers. sich die Lsg. unter Ausscheidung von Sb_2S_3. — Unl. in absol. A., der aus der Lsg. einen Teil des Salzes in öligen Tropfen ausfällt. KOHL (*N. Br. Arch.* **17**, 259). — KOHL beschreibt die Verb. als ein Derivat des Sb_2S_3; sehr wahrscheinlich liegt jedoch ein Oxydationsprod. vor.

E. *Kaliumsulfat-Antimonsulfat.* a) $K_2SO_4,Sb_2(SO_4)_3$. — 1. Man fügt zu der kochend h. Lsg. von 1 T. K_2SO_4 in 3 T. H_2SO_4 ungefähr soviel Sb_2O_3, als davon aufgenommen wird (etwa 1/2 Teil), läßt erkalten und preßt auf erwärmtem Thon ab. GUTMANN (*Arch. Pharm.* **236**, (1898) 477). — 2. Man trägt in eine h. Lsg. von Sb_2O_3 in konz. H_2SO_4 ungefähr die ber. Menge K_2SO_4 ein. METZL (*Z. anorg. Chem.* **48**, (1906) 146). — Das Salz ist, im Gegensatz zu Angaben GUTMANN's, auch rein zu erhalten, wenn nicht die berechneten Mengenverhältnisse angewandt werden, doch muß es jedenfalls nach dem Abpressen auf Thon noch mit Xylol gewaschen werden. METZL. — Flimmernde Kristallblättchen, getrocknet kleine, sechsseitige,

perlmutterglänzende Blättchen, GUTMANN; nadelförmige Kristalle, METZL. — D.[4] 3.3396. METZL. — Gibt mit W. basische Sulfate, GUTMANN, verhält sich gegen W. und A. wie ein Gemisch der Komponenten. METZL.

		GUTMANN. Mittel.			METZL (Mittel). a)	b)
K	11.11	11.0	K_2O	13.43	13.48	
Sb	34.18	34.5	Sb_2O_3	40.99	40.76	40.98
SO_4	54.71	54.7	SO_3	45.58	45.79	45.93
$K_2SO_4,Sb_2(SO_4)_3$	100.00	100.2	$K_2SO_4,Sb_2(SO_4)_3$	100.00	100.03	

a) unter Anwendung ber. Mengen der Komponenten, b) bei Ueberschuß von K_2SO_4. METZL.

b) $7K_2O,Sb_2O_3,11SO_3,3H_2O$. — Nach SVENSSON $[6K_2SO_4,Sb_2(SO_4)_3],2KHSO_4,2H_2O$. — 1. Die nach PÉLIGOT dargestellte Verb. $Sb_2O_3,4SO_3$ (vgl. S. 727) wird mit einer sd. Lg. von $KHSO_4$ behandelt. Kristallisiert beim Abdampfen in deutlichen, mikroskopischen Kristallen, die aus einer h. Lsg. von $KHSO_4$ umzukristallisieren sind. — 2. Man fügt zu schmelzendem $KHSO_4$ Antimonoxychlorid oder Sb_2O_3. Die pulverisierte Schmelze wird mit einer Lsg. von $KHSO_4$ ausgekocht, wobei überschüss. Sb_2O_3 zurückbleibt. — Zers. sich mit Wasser. SVENSSON (*Lunds Univers. Årsskrift* **1867**, II).

			SVENSSON. Mittel von sechs Analysen.
$7K_2O$	659.54	34.98	34.94
Sb_2O_3	292.00	15.49	15.16
$11SO_3$	880.00	46.67	47.28
$3H_2O$	54.00	2.86	2.62 (Diff.)
$7K_2O,Sb_2O_3,11SO_3,3H_2O$	1885.54	100.00	100.00

IV. Antimon, Kalium und Selen. A. *Kaliumselenoantimonite.* a) K_3SbSe_3. *Kaliumorthoselenoantimonit.* — 1 Mol. Sb_2Se_3 löst sich in der Kälte in einer Lsg. von 2.6 Mol. K_2Se. — Man verdunstet in der Hitze im H-Strom eine Lsg. von 1 Mol. Sb_2Se_3 in 3 Mol. K_2Se. — Kleine orangegelbe Kristalle. Leicht veränderlich, schwärzt sich am Licht. Die Lsg. setzt an der Luft leicht Se ab und färbt sich rot, später sehr dunkel. W. zersetzt leicht. Schwermetallsalze geben schwarze Ndd. POUGET.

		POUGET.
K	24.68	24.13
Sb	25.32	25.09
Se	50.00	
K_3SbS_3	100.00	

Pyro- und Metaselenoantimonite konnten nicht erhalten werden. POUGET.

b) $K_2Sb_4Se_7,3H_2O$. — Sättigt man eine h. Lsg. von K_2Se (in einer H-Atmosphäre) mit Sb_2Se_3, so enthält sie auf 1 Mol. des letzteren 1.95 Mol. des ersteren. Beim Erkalten erstarrt sie zu einer braunen, gelatinösen Masse. POUGET (*Ann. Chim. Phys.* [7] **18**, (1899) 559).

	berechnet.	POUGET. gefunden.
K	6.69	7.07
Sb	41.20	41.30
H_2O	4.63	3.31

B. *Kaliumsulfoselenoantimonit.* $K_{10}Sb_4S_5Se_6,4H_2O$. — Man kocht eine Mischung von 2 At. Sb, 3 At. Se und 3 Mol. K_2S in einem H-Strome fünf bis sechs Stunden. Zuerst löst sich das Se unter Rotfärbung der Lsg. auf, später tritt in dem Maße, wie das Sb in Lsg. geht, Entfärbung ein. Sodann filtriert man und konzentriert in der Hitze. Die sich ausscheidenden, gelben Kristalle werden am Lichte rasch rot, die Mutterlauge ist äußerst sirupös. — Könnte auch aufgefaßt werden als $K_4Sb_2S_5,2K_3SbSe_3,4H_2O$, doch ist diese Anschauungsweise jedenfalls nicht richtig, da die Komponenten wasserfrei sind. POUGET (*Ann. Chim. Phys.* [7] **18**, (1899) 563).

		Pouget.
K	24.74	26.36
Sb	30.46	29.41
S	10.16	9.53
Se	30.07	29.88
H_2O	4.57	4.25
$K_{10}Sb_4S_5Se_6,4H_2O$	100.00	99.43

V. Antimon, Kalium und Halogene. — *Uebersicht:* A. Kaliumfluorid-Antimontrifluoride, S. 792. — B. Kaliumfluorid-Antimonpentafluoride, S. 792. — C. Kaliumsulfat-Antimontrifluoride, S. 793. — D. Kaliumchlorid-Antimontrichloride, S. 793. — E. 2KCl, $SbCl_3$,SbOCl, S. 794. — F. Kaliumchlorid-Antimontetrachloride, S. 795. — G. $KSbCl_6,H_2O$, S. 795. — H. $KCl,SbFl_3$, S. 795. — J. $23KBr,10SbBr_3,27H_2O$, S. 795. — K. $KSbBr_6,H_2O$, S. 795. — L. Kaliumantimonchlorobromide, S. 796. — M. Kaliumjodid-Antimonjodide, S. 796.

A. Kaliumfluorid-Antimontrifloride. Vgl. S. 732. — a) $KFl,4SbFl_3$. — Wie das NH_4-Salz (S. 732 u. 735) v. Raad u. Hauser.

b) $KFl,SbFl_3$. — Scheidet sich aus einer Lsg. gleicher Mol. Sb_2O_3 und K_2CO_3 in überschüssiger wss. HFl bei Verdampfen aus. Flückiger (*Pogg.* **87**, (1852) 259). — Darst. des Salzes nach Froelich vgl. S. 732. — Große, harte, farblose, oktaederähnliche Kristalle des rhombischen Systems, bei langsamem Erkalten feine, seidenglänzende Nadeln. Delffs. — Trübt sich an der Luft. Löst sich in $2^3/_4$ T. Wasser. Flückiger.

			Flückiger.	
			Oktaeder.	Nadeln.
K	40.0	16.40	15.62	14.50
Sb	129.0 (!)	52.93	52.58	53.66
4Fl	74.8	30.67		
$KFl,SbFl_3$	243.8	100.00		

c) $2KFl,SbFl_3$. — Kristallisiert aus einer Lsg. von 1 Mol. Sb_2O_3 und 3 Mol. K_2CO_3 in überschüss. HFl beim Verdampfen. — Farblose, durchsichtige, dünne, rektanguläre, naphtalinähnliche Blätter, zuweilen kleine, spitze Oktaeder, welche sich beim Umkristallisieren in Blätter verwandeln. Beim Erhitzen auf 120° verliert das Salz nichts von seinem Gewicht; bei stärkerem Erhitzen im geschlossenen Tiegel schmilzt es ruhig und sein Gewicht vermindert sich dabei nur um 0.8 bis 1.6%. Beim Erkalten erstarrt es zu einer großblätterigen, kristallinischen Masse. Beim Erhitzen im offenen Tiegel zersetzt es sich bei sehr hoher Temp. — 1 T. löst sich in 9 T. W. von 13°, in weniger als 2 T. sd. W.; die letztere Lsg. erstarrt beim Erkalten zu einer festen M.; die wss. Lsg. reagiert stark sauer. — Unl. in A. und Ae.; durch deren Zusatz zur wss. Lsg. wird das Salz flockig gefällt. H_2SO_4 und HCl verdrängen nur bei längerer Einw. sämtliche HFl. In völlig trockenem Zustande läßt sich das Fluorid in Glasgefäßen aufbewahren. Flückiger.

			Flückiger.		
			Blätterig.		Oktaedrisch.
2K	80.0	26.45	27.78	27.18	27.45
Sb	129 (!)	42.64	41.71	41.60	41.40
5Fl	93.5	30.91	30.41	32.89	
$2KFl,SbFl_3$	302.5	100.00	99.90	101.67	

B. Kaliumfluorid-Antimonpentafluoride. Vgl. S. 733. a) $KFl,SbFl_5$. — Scheidet sich aus einer Lsg. von $KSbO_3$ in HFl beim Verdampfen aus. — Dünne, rhombische Blätter. Nicht zerfließlich, aber ll. in Wasser. Marignac (*Ann.* **145**, (1868) 243).

			Marignac.
K	39	14.18	14.43
Sb	122	44.36	44.32
6Fl	114	41.46	40.83
$KFl,SbFl_5$	275	100.00	99.58

b) $2KFl,SbFl_5,2H_2O$. — Kristallisiert aus einer Lsg. von a), der KFl im Ueberschuß zugesetzt ist. — Glänzende Prismen des monoklinen Systems.

a : b : c = 1.805 : 1 : 1.136; β = 91°30'. Beobachtete Formen: m{110}, a{100}, q{011}, seltener: o{111}, w{11̄1}, s{201}, σ{20̄1}. (110) : (1̄10) = *58°0'; (011) : (01̄1) = 83°16'; (100) : (011) = *89°0'; (100) : (111) = 66°39'; (100) : (11̄1) = 68°21'; (100) : (201) = 38°8'. Manchmal Zwillinge nach a oder q. MARIGNAC (*Bibl. univ.* **28**, (1867) 13). — Schmilzt bei 90° im Kristallwasser; verliert alsdann sein W. unter gleichzeitiger Verflüchtigung von HFl. Der Trockenrückstand löst sich nicht mehr vollständig in W., es bleibt ein gummiartiger, fluorhaltiger Körper zurück. MARIGNAC.

			MARIGNAC.	
2K	78	21.14	21.07	20.71
Sb	122	33.06	32.95	33.04
7Fl	133	36.04	34.00	
$2H_2O$	36	9.76	10.30	10.00
$2KFl,SbFl_5,2H_2O$	369	100.00	98.32	

C. Kaliumsulfat-Antimontrifluoride. a) $K_2SO_4,2SbFl_3$. — Wie das NH_4-Salz, vgl. S. 736. Ll. in Wasser. MAYER (*D. R.-P.* 76168 (1892); Ref. *Ber.* **27**, (1894) Ref. 922).

b) $K_2SO_4,SbFl_3$. Darst. vgl. S. 732. Kristallisiert drusenförmig. DE HAËN.

D. Kaliumchlorid-Antimonchloride. a) $2KCl,SbCl_3$. — Dimorph; hexagonal und monoklin. Existiert außerdem noch mit 2 Mol. H_2O.

α) *Hexagonal.* — 1. Kristallisiert aus konz., mit oder ohne Zusatz von HCl dargestellten Lsgg. der Komponenten in den mannigfachsten Verhältnissen beim Verdunsten im Wasserbade oder im Vakuumexsikkator. 5 ccm einer (in der Kälte?) gesättigten KCl-Lsg. lösen etwa 30 g $SbCl_3$. BENEDICT (*Proc. Am. Acad.* **22**, (1894) 212). — 2. Scheidet sich aus einer unter Zusatz von $KClO_3$ bereiteten Lsg. von Sb in HCl neben dem Salz E. aus. BOSEK. — Tafelförmige Kristalle, Kombinationen von Prisma und Basis. Optisch einachsig. BENEDICT. RAMMELSBERG (*Kristallogr. Chem.* **1881**, 1, 284) beschreibt ein Salz dieser Zus. als rhombisch: vgl. hierüber BENEDICT. — Luftbeständig. Verliert beim Erhitzen im CO_2-Strom sämtliches $SbCl_3$. W. zersetzt sogleich. Kann aus HCl umkristallisiert werden. Löst man das Salz in der gerade hinreichenden Menge HCl, so kristallisiert aus der Lsg. zuerst lediglich KCl und dann wiederum das unveränderte Salz. Auch in Weinsäurelsg. lösl. BENEDICT.

		BENEDICT.
2K	20.85	22.34
Sb	31.95	30.44
5Cl	47.20	47.21
$2KCl,SbCl_5$	100.00	99.99

Die aus der Analyse hervorgehende Verunreinigung des Salzes mit KCl rührt von hieran reicher Mutterlauge her, mit der die zahlreichen, in den Kristallen befindlichen kleinen Hohlräume z. T. angefüllt sind. BENEDICT. (Die Analyse von BENEDICT stimmt jedoch vorzüglich auf die Verb. b), EPHR. Vgl. auch die Notiz am Schlusse von Abschnitt c)).

β) *Monoklin.* — In Berührung mit der Mutterlauge geht α) im Laufe einiger Tage in die monokline Form über. — Prismatische und tafelförmige Kristalle. a : b : c = 1 : 1.381 : 0.9974; β = 111°3'. Beobachtete Formen: {100}, {010}, {110}, {011}, {021}, {111}, {1̄11}. Prismatisch nach der Vertikalachse. (100) : (11̄0) = 34°0'; (010) : (011) = 56°0'; (1̄11) : (1̄1̄1) = 61°20'; (1̄10) : (1̄11) = 46°15'. Zeigt u. Mk. keine Hohlräume (vgl. α). Luftbeständig. BENEDICT. — Ein Salz gleicher Zus. kristallisiert nach JACQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* **66**, (1837) 128) aus der Lsg. der Komponenten in dem der Formel entsprechenden Verhältnis. Da JACQUELIN die B. der hexagonalen Form nicht erwähnt, so vermutet BENEDICT, daß JACQUELIN die Verb. $2KCl,SbCl_3,SbOCl$ unter den Händen gehabt habe. (? vgl. JACQUELIN's Analyse).

	ber. Benedict.	Benedict.	Jacquelin.
2K	20.85	20.70	20.2
Sb	31.95	32.13	32.8
5Cl	47.20	47.20	46.3
$2KCl,SbCl_5$	100.00	100.03	99.3

γ) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Kristallisiert aus mäßig konz., nicht zu HCl-reichen Lsgg. der Komponenten bei tiefer Temp. (—10°). Auch aus einer Lsg., welche die Verb. $2KCl,SbCl_3,SbOCl$ (E.) liefert, erhält man das Salz durch Abkühlen auf —5°. — Tafelförmige Kristalle des monoklinen Systems. Manche Kristalle dieses Salzes besitzen u. Mk. würfelförmigen Habitus, woher wohl die Angabe von Poggiale (*Compt. rend.* **20**, (1845) 1180; *Ann.* **56**, (1845) 243) stammt, daß die Verb. $2KCl,SbCl_3$ in Würfeln kristallisiere. — Bei —5° behalten die Kristalle ihren Glanz; bei 15° verlieren sie ihn infolge von Abgabe des W. Ueber H_2SO_4 und beim Erhitzen auf 105° verflüchtigt sich sämtliches W. Bei 110° entweicht HCl. Benedict.

		Benedict.
2K	19.02	18.53
Sb	29.16	29.07
5Cl	43.07	43.07
$2H_2O$	8.75	8.76
$2KCl,SbCl_3,2HO_3$	100.00	99.43

b) $23KCl,10SbCl_3,27H_2O$. — Kristallisiert aus einer Lsg. von 1 Mol. $SbCl_3$ und 3 Mol. KCl beim Verdunsten bei 35°. Sechsseitige, farblose Kristalle, sehr ähnlich dem Rb-Salz (vgl. dieses). Herty (*Am. Chem. J.* **16**, (1894) 495). — Die Analysenresultate lassen ebenso die Formulierung $KCl : SbCl_3$ = 16 : 7 oder 7 : 3 zu. Herty entscheidet sich für die Formel 23 : 10. Wells u. Foote (*Am. J. sci.* (*Sill*) [4] **3**, (1897) 461) bevorzugen die Formel 7 : 3 als die einfachste. Es existiert ein analog zusammengesetztes Br-Doppelsalz, sowie die analoge Cl- und Br-Verb. des Rb. Jordis (*Ber.* **36**, (1903) 2539) hält Salze dieser Zus. für Zufallsprodd., vgl. unten. Vgl. auch bei a, α).

		Herty.
K	22.62	22.66
Sb	30.14	30.22
Cl	47.24	47.05
$23KCl,10SbCl_3$	100.00	99.93

c) $3KCl,SbCl_3$. — Kristallisiert in Blättern und zerfließt an der Luft. Poggiale. Benedict konnte dieses Salz nicht erhalten; aus Lsgg., welche die dieser Formel entsprechenden Mengen der Komponenten enthalten, kristallisiert zuerst KCl und dann das Salz a, α); aus solchen, die KCl und $SbCl_3$ im Verhältnis 1 : 1 enthalten, zuerst $2KCl,SbCl_3$, SbOCl, dann a, α). Benedict.

Nach Versuchen von Jordis ist es nur ein Zufall, wenn die aus den Lsgg. erhaltenen Salze bestimmten Formeln entsprechen. Ihre Zus. hängt von Temp. und Konz. ab. Eine wahre Verb. ist nur das Salz $2KCl,SbCl_3$ (im Original, S. 2543, Z. 15 v. o., steht, wohl als Druckfehler, $KCl,SbCl_3$). Außer dieser Verb. lassen sich aber noch sehr verschieden zusammengesetzte Kristallisationen erhalten, welche Jordis als isomorphe Mischungen von Doppelsalz mit KCl oder mit $SbCl_3$ betrachtet. Eine solche Mischung wäre auch z. B. die Verb. b). Dieselben sind optisch isotrop. Die Menge des KCl kann bis zu der Zus. $6KCl,SbCl_3$ ansteigen.

E. Kaliumchlorid-Antimontrichlorid-Antimonoxychlorid. $2KCl,SbCl_3,SbOCl$. — Kristallisiert aus ziemlich konz., ohne Zusatz von HCl bereiteten Lsgg. der Komponenten bei mäßiger Kälte. Vgl. D. a, α). — Prismatische Kristalle des monoklinen Systems. — Luftbeständig. Wird von W. zersetzt; in HCl, in Weinsäurelsg., sowie in h. Eisessig ll.; aus der Lsg. in der gerade hinreichenden Menge HCl kristallisiert vorwiegend D. a, α) neben wenig E.; aus der Lsg. in Eisessig scheidet sich beim Erkalten Antimonoxychlorid

aus. Unl. in k. und h. KCl-Lsg., in CS_2, A., Ligroin. Hinterläßt beim Glühen im CO_2-Strome KCl und Sb_2O_3. Benedict.

		Benedict.
2K	14.31	14.46
2Sb	43.88	43.78
6Cl	38.89	38.91
O	2.92	2.96
$2KCl,SbCl_3,SbOCl$	100.00	100.11

F. Kaliumchlorid-Antimontetrachloride. — a) $2KCl,SbCl_4$. — Nur in isomorpher Mischung mit der analogen Pt- und Sn-Verb. darstellbar. Vgl. S. 743. Weinland u. Schmid, (*Ber.* **38**, (1905) 1086).

b) $3KCl,2SbCl_4$?. — Ueber die Natur dieser Verb. vgl S. 743. — Aus einer mit Hilfe von $KClO_3$ bewirkten Lsg. von Sb in HCl scheiden sich beim Verdunsten im Vakuum über H_2SO_4 zuerst farblose Kristalle von D. a, α) aus, darauf citronengelbe von b) mit monoklinem Habitus. Hygroskopisch. Verhalten vgl. S. 743. Bosek (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 516).

		Bosek.
3K	15.68	15.38
2Sb	52.17	52.38
11Cl	32.15	31.29
$3KCl,2SbCl_4$	100.00	100.05

G. Kaliummetachlorantimonat. $KSbCl_6,H_2O$ oder $KCl,SbCl_5,H_2O$. — Wird dargestellt, wie S. 749 beschrieben, unter Anwendung von 4 T. $SbCl_5$ und 1 T. KCl und Sättigung der Lsg. mit Cl. Weinland u. Feige (*Ber.* **36**, (1903) 250). Unterläßt man letzteres, so erhält man eine unreine Substanz, welche Trichlorid enthält. Hierdurch getäuscht hatten Weinland u. Schlegelmilch (*Ber.* **34**, (1901) 2633) der Verb. die Formel $KSbCl_6,KSbCl_5(OH)$ zuerteilt. — Blaß grünlichgelbe, unregelmäßige, sechsseitige, dicke Platten. Weinland u. Feige. Rhombisch; a : b : c = 0.8889 : 1 : 0.7794. Oktaëderähnlich ausgebildete Kombination von m {110} und q {011}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *83°16'; (110) : (011) = 65°54'; (011) : (0$\bar{1}$1) = 75°52'. Keine Spaltbarkeit; Ebene der opt. Achsen {001}. Steinmetz. Groth (*Chem. Krist.* I, 581).

Zieht an der Luft allmählich W. an und wird feucht, verwittert langsam über H_2SO_4 oder $CaCl_2$. Sonstige Eigenschaften vgl. S. 749. Weinland u. Feige. Verhält sich bezügl. der Fällung des Cl durch $AgNO_3$ wie die freie Säure (vgl. S. 748 f). Weinland u. Schmid (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 49).

		Weinland u. Feige.	
K	10.03	9.9	
Sb	30.83	31.13	30.99
Cl	54.52	54.25	54.36
H_2O	4.62	5.4	4.8
$KSbCl_6,H_2O$	100.00		

H. Kaliumchlorid-Antimontrifluorid. $KCl,SbFl_3$. — Vgl. S. 732. — Aus den Komponenten. Prachtvolle Kristalle. 100 T. W. lösen bei gewöhnl. Temp. 51 T., bei 100° 300 T. des Salzes. De Haën.

J. Kaliumbromid-Antimontribromid. $23KBr,10SbBr_3,27H_2O$. — Ueber die Formel vgl. S. 794. Kristallisiert aus einer wss. Lsg. von 1 Mol. $SbBr_3$ und 3 Mol. KBr beim Verdunsten bei 35°. Gelbe, durchsichtige Kristalle des rhombischen Systems. Herty (*Am. Chem. J.* **16**, (1894) 490; *C.-B.* **1895**, I, 144).

		Herty.
K	13.19	13.42
Sb	17.57	17.83
Br	62.12	61.55
H_2O	7.12	7.27
$23KBr,10SbBr_3,27H_2O$	100.00	100.07

K. Kaliummetabromantimonat. $KSbBr_6,H_2O$ *oder* $KBr,SbBr_5,H_2O$. — Darstellung und Eigenschaften vgl. S. 761. Dicke, unregelmäßige, sechsseitige, schwarze Tafeln. Weinland u. Feige.

		Weinland u. Feige.	
K	5.96	5.93	6.09
Sb	18.30	18.51	18.65
Br	73.00	72.77	72.87
H_2O	2.74	3.5	
$KSbBr_6,H_2O$	100.00		

L. Kaliumantimonchlorobromide. — a) $K_3SbCl_3Br_3,1.5H_2O$. — Kristallisiert aus einer Lsg. von 1 Mol. $SbCl_3$ und 3 Mol. KBr, sowie auch aus einer solchen von 1 Mol. $SbBr_3$ und 3 Mol. KCl. Gelbe Kristalle des tetragonalen Systems. Atkinson (*J. Chem. Soc.* **43**, 289; *J. B.* **1883**, 410). a : c = 1 : 0.7629. Kombination von o{111} mit untergeordnetem c{001}. (111) : (1$\bar{1}$1) = *62°29; (111) : (11$\bar{1}$) = 85°39. Jolly. l. c. Atkinson. Wird von Herty (*Am. Chem. J.* **16**, 490; *C.-B.* **1895**, I, 145) aufgefaßt als isomorphes Gemenge der beiden Doppelsalze D. b) und I). Analoge Verhältnisse hatte Herty früher (*Am. Chem. J.* **15**, 81; *C.-B.* **1893**, I, 719) bei den Doppelhalogeniden des Pb und K gefunden. — Ersetzt man in der Mischung von $SbCl_3$ mit KBr nur einen kleinen Teil des $SbCl_3$ durch $SbBr_3$ oder des KBr durch KCl, so sollte, da die Veränderung nur klein ist, die Zus. des sich ausscheidenden Salzes dieselbe bleiben. Je nach Zus. der Lsg. erscheint jedoch in den Kristallen ein wechselndes Verhältnis von Br und Cl. Sie sind teils kristallwasserhaltig wie das Bromid allein, und besitzen dann rhombische Kristallform, teils sind sie wasserfrei und hexagonal. Je mehr Br sie enthalten, um so gelber sind sie. Beim Erhitzen verlieren sie $SbCl_3$ und $SbBr_3$, aber der Rückstand enthält stets noch Sb, auch wenn bis zur Gewichtskonstanz erhitzt worden war. — Das von Atkinson beschriebene Salz verwittert über $CaCl_2$ allmählich vollkommen und verliert sein Kristallw. bei mäßigem Erwärmen. Beim Erhitzen auf 100° wird es dunkler, zwischen 200 und 300° verflüchtigt sich $SbCl_3$ und $SbBr_3$ und es hinterbleibt ein weißer, antimonfreier (vgl. jedoch oben, Herty) Rückstand. Dieser enthält Cl und Br in gleichem Atomverhältnis. Zerfließt an der Luft. Löst sich in sehr wenig W. zu einer gelben Fl. von D. 1.9; die Lsg. enthält 120 g Salz in 100 ccm. Viel W. zers. unter Abscheidung von Antimonoxybromid und -chlorid. Aus der Lsg. in konz. HCl scheidet sich bald KCl aus. Atkinson.

	Entwässert. berechnet.	Atkinson. gefunden (Mittel).
Cl	18.30	17.96
Br	41.13	41.14

Das nicht entwässerte Salz enthielt im Mittel 4.70% H_2O; ber. für 1.5 Mol. 4.40. Atkinson.

b) $KBr,SbCl_3,H_2O$. — Scheidet sich aus einer Lsg. von 2 Mol. $SbCl_3$ und 3 Mol. KBr zunächst mit KBr vermischt, schließlich rein, in hellgelben Oktaedern aus. Atkinson. — Ueber Auffassung als isomorphe Mischung vgl. a), Herty.

	berechnet.	Atkinson. gefunden.
Cl	29.30	29.23
Br	22.01	22.62

c) $3KBr,2SbCl_3,2H_2O$. — Kristallisiert aus der mit wenig $SbCl_3$ versetzten Lsg. von a). Hellgelbe Kristalle des rhombischen Systems. Atkinson. Ueber die Zus. vgl. Herty bei a).

	berechnet.	Atkinson. gefunden.
Cl	25.17	25.02
Br	28.37	28.05
H_2O	4.25	5.40

M. Kaliumjodid-Antimontrijodide. a) $KJ,SbJ_3,(^1/_6H_2O?)$. — Kristallisiert aus der Fl. aus, welche bei der Einw. von J auf Sb und KJ, die sich in absol. A. befinden, entsteht. — Rote, rasch trübe werdende Prismen. Nicklès (*J. Pharm. Chim.* [3] **39**, 122; *J. B.* **1861**, 272).

			NICKLÈS.
K	40	5.99	6.34
Sb	122	18.25	18.27
4J	508	75.31	
$^1/_6H_2O$	3	0.45	0.42
$KJ,SbJ_3,^1/_6H_2O$	673	100.00	

Der Wassergehalt ist so gering, daß derselbe wohl nicht als regelmäßiger Bestandteil der Verb. aufzufassen ist.

b) $3KJ,2SbJ_3,3H_2O$. — Kristallisiert aus einer Lsg. von 1 Mol. SbJ_3 in einer gesättigten Lsg. von 3 Mol. KJ. SCHÄFFER (*Pogg.* **109**, (1860) 612). — Das von NICKLÈS durch Einw. von J auf Sb und KJ in mäßig starkem A. erhaltene Doppeljodid ist jedenfalls gleichfalls b). Vgl. unten die Analyse. NICKLÈS legte ihm die Formel $2KJ,SbJ_3,2.5H_2O$ bei. — Dunkel schwarzbraune, rubinrot durchscheinende, rechtwinklig vierseitige Blätter, mit häufig abgestumpften Ecken. Verliert bei längerem Erwärmen auf 100° sämtliches W. und ist dann zinnoberrot. Das nach Form und Zus. mit diesem übereinstimmende NH_4-Salz vgl. S. 767.

	ber. SCHÄFFER.		SCHÄFFER.	NICKLÈS.
K	117	7.53	7.50	7.53
Sb	240.6	15.48	14.91	15.48
J	1143	73.52	73.01	73.52
H_2O	54	3.47	3.37	3.47
$3KJ,2SbJ_3,3H_2O$	1554.6	100.00	98.79	100.00

N. $2KJ,K_2O,8Sb_2O_3$. — Man trägt in zum Schmelzen erhitztes KJ so lange Sb_2O_3 ein, als sich dasselbe noch löst, hält die Schmelze unter Umrühren noch einige Zeit im Fluß und läßt dann langsam erkalten. Die Verb. setzt sich als untere Schicht ab, während eine obere, graugrün gefärbte, aus KJ besteht. Kann mechanisch und durch Behandeln mit h. W. leicht vom KJ getrennt werden. — Bernsteingelb, durchscheinend, kristallinisch. Unl. und unveränderlich in k. und h. Wasser. Auch SS. wirken nicht ein, desgl. Alkalien. Königswasser zersetzt langsam; Weinsäure löst allmählich. GRUHL (*Diss. München* **1897**, 25).

		GRUHL.
K	2.88	2.89
J	9.30	9.42
K_2O	3.42	3.82
Sb_2O_3	84.40	84.45
$2KJ,K_2O,Sb_2O_3$	100.00	100.58

VI. Antimon, Kalium und Kohlenstoff.

A. Kaliumantimonoxalate. — Allgemeines vgl. S. 770.

Uebersicht: a) 1 : 1 : 4. b) 5 : 2 : 11. c) 2 : 1 : 6. d) 3 : 1 : 6. e) 2 : 1 : 7. f) 5 : 1 : 10.

a) $K_2O,Sb_2O_3,4C_2O_3$. *α) Mit 1 Mol. H_2O.* — Nach SVENSSON $K_2C_2O_4,Sb_2(C_2O_4)_3,H_2O$. — Man versetzt eine warme, ziemlich konz. Lsg. von KHC_2O_4 mit einigen Tropfen KOH und dann mit Sb_2O_3, das schnell in ziemlicher Menge gelöst wird. Kristallisiert nach dem Filtrieren in sternförmig vereinigten Nadeln. Zersetzt sich in k. sowie in h. W., löst sich unverändert in KHC_2O_4. — Unterläßt man bei der Darst. den Zusatz von KOH, so ist das auskrist. Salz mit KHC_2O_4 verunreinigt. SVENSSON (*Lunds Univers. Årsskrift* **1867**, II). — ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 294) konnte das Salz nach SVENSSONS Methode nicht darstellen; vgl. jedoch *β*).

			SVENSSON.		
K_2O	94.22	13.61	42.79	42.51	
Sb_2O_3	292.00	42.18	40.86	40.44	
C_2O_3	288.00	41.61	12.35	12.54	
H_2O	18.00	2.60			2.83
$K_2O,Sb_2O_3,4C_2O_3,H_2O$	692.22	100.00			

β) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Die konz. Lsg. einer gewogenen Menge des K-Salzes 3 : 1 : 6 wird mit der ber. Menge Oxalsäure versetzt und kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Die möglichst schnell von etwas ausgeschiedenem Sb_2O_3 filtrierte Lsg. scheidet beim Erkalten Kristallnadeln ab, die ineinander verwachsen sind und sich u. Mk. scharf von den prismatischen Kristallen des sich später ausscheidenden, normalen Kaliumantimonoxalats unterscheiden. — Sehr unbeständig gegen W., zersetzt sich schon in der Kälte damit unter Ausscheidung von Sb_2O_3 verhält sich sonst wie die Verb. 3 : 1 : 6. Rosenheim.

			Rosenheim.	
K_2O	94	13.32	13.48	13.96
Sb_2O_3	288	40.80	40.56	40.75
$4C_2O_3$	288	40.80	40.78	40.86
$2H_2O$	36	5.08		
$K_2O,Sb_2O_3,4C_2O_3,2H_2O$	706	100.00		

b) $5K_2O,2Sb_2O_3,11C_2O_3$, *mit* 7 *oder* $28H_2O$. — Durch Sättigen einer kochenden Lsg. von KHC_2O_4 mit Sb_2O_5 und Erkaltenlassen der Lsg. Rammelsberg (*Pogg.* **93**, (1854) 54). Wenn man nach dieser Methode vorsichtig arbeitet, so entsteht das Salz 3 : 1 : 6. Rosenheim. — 2. Man kocht die wss. Lsg. des Salzes 3 : 1 : 6 bis gerade Zers. eintritt und filtriert. Nachdem sich anfangs größere Mengen der Verb. 3 : 1 : 6 abgeschieden haben, kristallisiert 5 : 2 : 11 in monoklinen Prismen. Rosenheim. Monoklin; a : b : c = 0.8088 : 1 : 0.4426; β = 110°24′. Beobachtete Formen: a{100}, c{001} herrschend, m{110}, q{011}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *74°20′; (011) : (0$\bar{1}$1) = *45°24′; (100) : (001) = *69°36′; (110) : (001) = 73°52′. Rammelsberg (*Handb.* 1882, II, 62). — Zers. sich schon beim Uebergießen mit k. W. unter Abscheidung von Sb_2O_3, Rosenheim, und B. von KHC_2O_4. Aus der Lsg. kristallisiert neben viel unzersetzt gebliebenem Salz auch 6 : 1 : 12. Rammelsberg.

	ber. Rosenheim.	Rammelsberg. Mittel.	Rosenheim.
$5K_2O$	24.06	24.01	24.11
$2Sb_2O_3$	29.33	28.95	29.22
$11C_2O_3$	40.32	40.73	40.01
$7H_2O$	6.29		
$5K_2O,2Sb_2O_3,11C_2O_3,7H_2O$	100.00		

		Rosenheim.	
$5K_2O$	20.07	20.46	
$2Sb_2O_3$	24.59	24.87	24.41
$11C_2O_3$	33.81	33.47	
$28H_2O$	21.53		
$5K_2O,2Sb_2O_3,11C_2O_3,28H_2O$	100.00		

c) $2K_2O,Sb_2O_3,6C_2O_3,4H_2O$. — Nach Svensson $[K_2C_2O_4,Sb_2(C_2O_4)_3] + 2KHC_2O_4 + 3H_2O$. Aufzufassen als $C_2O_4:Sb.CO_2.CO_2K,KHC_2O_4,1.5H_2O$. Rosenheim. — Scheidet sich bei mehrtägigem Stehen der Mutterlauge der Verb. 1 : 1 : 4 im Exsikkator in großen Kristallen aus. Monokline Prismen mit klinodiagonalen Flächenpaaren, Domen- und Pyramidenflächen; häufig Zwillingsbildung. In W. vollständig ohne Zers. lösl. Verändert sich bei 100° nicht. Svensson. — Ein käufliches Prod. besaß dieselbe Zus., enthielt jedoch nur 3 Mol. H_2O. Kay (*Chem. N.* **57**, 193; *Ber.* **21**, (1888) 546 (Ref.)).

			Svensson.	
$2K_2O$	188.44	19.15	18.73	19.39
Sb_2O_3	292.00	29.66	30.60	29.68
$6C_2O_3$	432.00	43.88	43.22	43.59
$4H_2O$	72.00	7.31		
$2K_2O,Sb_2O_3,6C_2O_3,4H_2O$	984.44	100.00		

d) $3K_2O,Sb_2O_3,6C_2O_3$. Nach Svensson $3K_2C_2O_4,Sb_2(C_2O_4)_3$. Rosenheim's Auffassung vgl. S. 770. — α) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Durch Kochen von KHC_2O_4 mit Sb_2O_3. Bussy (*J. Pharm.* **24**, (1838) 616). Eine warme

Lsg. von KHC_2O_4 wird mit über überschüss. Sb_2O_3 versetzt, allmählich mit KOH neutralisiert und sodann filtriert. Das auskristallisierende Salz unterscheidet sich von der Verb. 1 : 1 : 4 (a) durch seine Löslichkeit in W., die es auch beibehält, wenn das Kristallw. durch Erhitzen vertrieben wurde. Kristallisiert in sehr verschiedener Form, entweder in großen prismatischen Kristallen (Anal. 1) von quadratischem Aussehen, vielleicht dem rhombischen System angehörend; oder in kleinen, schuppenförmigen, stark glänzenden Kristallen (Anal. 2), die wahrscheinlich gleichfalls rhombisch sind; schließlich in kleinen dicken, mattglänzenden Kristallen des gleichen Systems. — Verliert das W. vollständig bei 100°, vielleicht auch etwas $H_2C_2O_4$. Löst sich in W., die Lsg. in viel W. trübt sich unter Abscheidung von Sb_2O_3. Bussy. — Ueber Vorkommen im Handel: *Bericht in Dingl.* **255**, 122; *J. B.* **1885**, 2212.

	ber. Svensson.		Svensson. 1.	2.	3.	ber. Bussy.		Bussy.
$3K_2O$	282.66	25.33	25.27	24.62	24.82	283.2	25.08	
Sb_2O_3	292.00	36.20	26.23	26.64	26.51	306	27.10	27.33
$6C_2O_3$	432.00	38.76	38.01	36.62	38.00	432	38.26	
$6H_2O$	104.00	9.71	9.54	10.21	10.62	108	9.56	9.50
$3K_2O,Sb_2O_3,6C_2O_3,6H_2O$	1114.66	100.00	99.05	98.09	99.95	1129.2	100.00	

Péligot (*Ann. Chim. Phys.* [3] **20**, (1841) 291), welcher schwankende Analysenzahlen erhielt, hatte der Verb. die Formel 3 : 1 : 7, $6H_2O$ beigelegt.

β) *Mit 7 Mol. H_2O.* — War als Verunreinigung käuflichem Brechweinstein beigemischt. Guntz (*Ann. Chim. Phys.* [6] **13**, (1888) 390). Wird von ihm aufgefaßt als $3K_2C_2O_4,(Sb_2O_3,3C_2O_3),7H_2O$.

	ber.	gef.	Guntz.
Sb	21.27	21.32	21.38
C_2O_3 an Sb_2O_3 gebund.	19.15	19.20	18.96
H_2O	11.35	11.92	11.93

γ) *Mit 8 Mol. H_2O.* — Wurde zuerst, neben anderen Verbb., aus einer Lsg. von Sb_2O_3 in KHC_2O_4 von Rammelsberg (*Pogg.* **93**, (1854) 64) erhalten. Gaedt (*Z. angew. Chem.* **1888**, 509; *J. B.* **1888**, 2862), sowie Wagner (*Chem. Ztg.* **12**, 1726; *Ber.* **22**, (1889) 288 (Ref.)) fanden ein Prod. des Handels nach dieser Formel zusammengesetzt. — Entsteht meist beim Umkristallisieren von α) aus Wasser. Svensson. Zur Darst. trägt Rosenheim (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 294), frisch gefälltes Sb_2O_3 in kleinen Mengen in eine sd., konz. Lsg. von KHC_2O_4 ein, bis gerade Sättigung eingetreten ist, filtriert dann schnell durch einen Heißwassertrichter und läßt erkalten. — Prismen und Tafeln, Rammelsberg; zu sternförmigen Gruppen vereinigte feine Nadeln, Svensson, Rosenheim; mattglänzend, Svensson. Rhombisch. a : b : c = 0.6703 : 1 : 1.1463. Beobachtete Formen: b{010}, q{011}, r{101}, p{110}, n{210}, o{111}, v{212}. Nach b oder einer Fläche von p tafelig. $(\bar{1}10):(010)$ = *56°10'; $(01\bar{1}):(0\bar{1}1)$ = 97°48'; $(101):(\bar{1}01)$ = 119°12'; $(111):(1\bar{1}1)$ = 60°6'; $(111):(\bar{1}11)$ = 96°42'; $(212):(1\bar{1}1)$ = 13°55'; $(110):(111)$ = 25°44'. Spaltbar nach b. Rammelsberg (*Handb.* 1882, II, 62). — Verliert das Kristallw. langsam bei 100°, rasch bei 110°. Svensson. In kaltem W. unzersetzt lösl., zersetzt sich jedoch beim Stehen oder kurzen Erwärmen der Lsg. unter Abscheidung von Sb_2O_3. Auf Zusatz einiger Tropfen H_2SO_4 beginnt sofort Ausscheidung von $Sb_2O_3,2C_2O_3,1^1/_2H_2O$ (S. 769). — Leitfähigkeit der wss. Lsg. bei 25°:

v	16	32	64
λ	73.8	81.8	89.3

Bei der Verdünnung von $^1/_{128}$ n. tritt plötzliche Zersetzung ein. Rosenheim (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 294).

	ber.	Rosenheim.
$3K_2O$	282	24.60
Sb_2O_3	288	25.13
$6C_2O_3$	432	37.69
$8H_2O$	144	12.58
$3K_2O,Sb_2O_3,6C_2O_3,8H_2O$	1146	100.00

gef. Rosenheim.			gef. Rammelsberg.	gef. Svensson. Ueber H_2SO_4 getrocknet.	
24.77	24.75	24.53	24.12	24.48	24.50
25.37	25.27	24.98	25.40	25.97	25.26
37.80	37.56	37.70	37.82	37.85	37.60
					12.25

Rammelsberg nimmt in der Verb. 9 Mol. H_2O an, was 23.91 % K_2O, 25.88 % Sb_2O_3, 36.52 % C_2O_3 und 13.69 % H_2O erfordern würde. Svenssons Werte sind mit K = 39.11 und Sb = 122 berechnet, sonst wie Rosenheim.

δ) *Mit 12 Mol. H_2O.* — Eine kochend mit Sb_2O_3 gesättigte, ziemlich konz. Lsg. von KHC_2O_4 setzt nach einigen Stunden Warzen ab, welche aus feinen, büschelig verwachsenen, klaren Säulchen bestehen und lufttrocken 12 Mol. H_2O enthalten. Souchay u. Lenssen (*Ann.* **105**, (1858) 250). Auch ein käufl. Prod. besaß diese Zus. Kay. Verliert bei 100° 6 Mol. H_2O. W. löst leicht und ohne Zers. Souchay u. Lenssen.

			Souchay u. Lenssen.	
$3K_2O$	282.6	23.19		23.67
Sb_2O_3	288.0	23.67	23.20	23.84
$6C_2O_3$	432.0	35.43		
$12H_2O$	216.0	17.71		
$3K_2O,Sb_2O_3,6C_2O_3,12H_2O$	1218.6	100.00		

Man beachte, daß die für die Verb. γ) gefundenen Werte sehr ähnlich sind.

ε) *Salz von Lassaigne.* — Kocht man gleiche Teile gepulvertes Spießglanzglas und $KHC_2O_4,H_2C_2O_4$ mit W., läßt das Filtrat kristallisieren und reinigt durch Umkristallisieren, so erhält man weiße, sternförmig vereinigte Nadeln, welche Lackmus röten. Von schwach schrumpfendem, dann scharfem Geschmack, dem Brechweinstein an emetischer Wirkung nachstehend. Die wss. Lsg. wird durch SS. und Alkalien unter Fällung zers. Löst sich in 9.5 T. W. von 9°, leichter in h. Wasser. Lassaigne (*J. Chim. méd.* **3**, (1827) 278; *Mag. Pharm.* **19**, 142). Enthielt 20.19 % H_2O.

e) $2K_2O,Sb_2O_3,7C_2O_3,4H_2O$. — Kristallisiert aus der Mutterlauge von c, γ). Durchsichtige Kristalle. Triklin; unvollständig gemessen. Beobachtete Formen: p{110}, p'{110}, q{011}, q'{0$\bar{1}\bar{1}$}, r{101}, r'{$\bar{1}$01}, b{010}, s{121}. (110):(010) = 62°52'; (1$\bar{1}$0):(0$\bar{1}$0) = 66°45'; (011):(0$\bar{1}\bar{1}$) = 27°6'; (0$\bar{1}\bar{1}$):(0$\bar{1}$0) = 60°27'. Rammelsberg (*Handb.* **1882**, II, 62). — In W. klar lösl. Rammelsberg (*Pogg.* **93**, (1854) 63). — Rosenheim hält die Existenz dieser Verb. für sehr fraglich, vgl. S. 771 und e, β).

		Rammelsberg.
K_2O	17.61	18.47
Sb_2O_3	28.59	28.77
C_2O_3	47.07	45.43
H_2O	6.83	7.33 (Diff.)
$2K_2O,Sb_2O_3,7C_2O_3,4H_2O$	100.00	100.00

f) $5K_2O,Sb_2O_3,10C_2O_3$. α) *Mit 7 Mol. H_2O.* — Nach Svensson $[3K_2C_2O_4,Sb_2(C_2O_4)_3],2KHC_2O_4,5H_2O$. — Die beim Verdunsten der Mutterlauge von der Darst. der Verb. 3 : 1 : 6 (d) hinterbleibende Salzmasse wird mit W. behandelt, worin sie sich nicht ohne Zers. löst. Aus dieser Lsg. kristallisieren kleine, sternförmig gruppierte, stark glänzende Kristallschuppen.

			Svensson.	
$5K_2O$	471.10	29.27	29.09	28.54
Sb_2O_3	292.00	18.14	18.21	18.67
$10C_2O_3$	720.00	44.75	44.59	43.90
$7H_2O$	126.00	7.84	7.67	
$5K_2O,Sb_2O_3,10C_2O_3,7H_2O$	1609.10	100.00		

β) *Mit 12 Mol. H_2O.* — Nach Rosenheim $Sb(COO.COOK)_3,2KHC_2O_4,5H_2O$; vgl. S. 770). — Aus den Endlaugen der Verb. 3 : 1 : 6 (vgl. d und e, α). Stark glänzende Kristalle. Durchaus homogen; in W. unzersetzt lösl. Rosenheim.

			Rosenheim.	
$5K_2O$	470	27.89	27.67	27.97
Sb_2O_3	288	17.09	17.21	17.15
$10C_2O_3$	720	42.73	42.67	42.45
$12H_2O$	216	12.29		
$5K_2O,Sb_2O_3,10C_2O_3,12H_2O$	1694	100.00		

B. Kaliumantimonyltartrate. a) *Sog. neutrales.* $K(SbO)H_4C_4O_6,0.5H_2O$. — Brechweinstein, Spießglanzweinstein, Tartarus emeticus, Tartarus stibiabus. — Eine Verb. mit höherem Sb-Gehalt, welche BUCHHOLZ (*A. Tr.* **9**, 2, 25; *Taschenb.* **1806**, 1 u. 209; **1811**, 126), gefunden zu haben glaubte, existiert nach SOUBEIRAN u. CAPITAINE (*J. Pharm.* **25**, 745), sowie nach KEMPER (*Arch. Pharm.* [2] **117**, (1851) 27) nicht. $KH_5C_4O_6$ löst beim Kochen mit Sb_2O_3 nicht mehr als die für $K(SbO)H_4C_4O_6$ ber. Menge.

Konstitution. — Wird gewöhnlich als Monokaliumtartrat angesehen, in welchem ein Wasserstoffatom durch den Antimonylrest SbO ersetzt ist. CLARKE u. EVANS (*Ber.* **16**, (1883) 2386) schlagen die Formulierung $HO.Sb:H_4C_4O_6$ oder $H.H_4C_4O_6.Sb{<}^{O}_{O}{>}Sb.C_4O_6H_4.H$ vor, von denen die letztere den Vorzug hätte, den Wassergehalt des Brechweinsteins besser zu erklären (?). Zur Diskussion der Konstitution vgl. auch WARDER (*Scient. Proc. Ohio Mechanics Inst.* **2**, 120; *Ber.* **17**, (1884) Ref. 105), sowie unten, KAHLENBERG.

Darstellung. — Man digeriert 3 T. Sb_2O_3 mit 4 T. $KH_5C_4O_6$ mit W., und zwar entweder zuerst mit wenig W. in der Kälte und darauf folgendes Erhitzen mit mehr W., oder sofort mit 10 bis 20 T. W. in der Siedehitze, filtriert, dampft wiederholt unter zeitweisem Auskristallisierenlassen ein und kristallisiert nochmals aus der 15-fachen Menge W. um. Statt des reinen Oxyds kann man auch Spießglanzglas (vgl. S. 722) benutzen, FISCHER (*Kastn. Arch.* **9**, 352), sowie auch basische Sulfate, Chloride oder Nitrate des Sb. Hierbei bleiben die freien SS. in der Mutterlauge; da sie aber die Kristallisation verhindern, so werden sie vorteilhaft mit $CaCO_3$ abgestumpft. — Die erhaltenen Kristalle sind frei von As, auch wenn das angewandte Sb_2O_3 solches enthielt, können aber mit anderen Tartraten, sowie mit Fe_2O_3 oder SiO_2 verunreinigt sein; diese Verunreinigung wird durch das Umkristallisieren beseitigt. MÖNCH (*Crell. chem. J.* **2**, (1778) 73); DEMACHY (*Crell. chem. J.* **4**, (1779) 184); LASSONE (*Crell. chem. J.* **5**, (1780) 166); BERGMANN (*Opusc.* **1**, 338); BUCHHOLZ; SUBEIRAN (*J. Pharm.* **10**, (1824) 524); N. E. HENRY (*J. Chim. méd.* **1**, (1825) 521; **2**, (1826) 1); PHILLIPS (*Ann. Phil.* **25**, (1825) 372); HERRMANN (*Jahrb. pr. Pharm.* **7**, 148).

Physikalische Eigenschaften. — Wasserhelle, bisweilen trübe, glänzende, mit dem NH_4-Salz isomorphe Kristalle. Rhombisch bisphenoïdisch; a : b : c = 0.9556 : 1 : 1.1054. Beobachtete Formen: o{111}, o'{1$\bar{1}$1}, p{110}, c{001}. Nach PASTEUR herrscht am rechtsweinsauren Salz das linke Sphenoid, am linksweinsauren das rechte vor. (111) : (001) = *58°0'; (111) : (1$\bar{1}$1) = *71°44'; (111) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = 104°22'; (111) : ($\bar{1}$1$\bar{1}$) = 108°16'; (111) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 116°'; (110) : (1$\bar{1}$0) = 87°24'. BROOKE. RAMMELSBERG (*Handb.* **1882**, II, 139). Schmeckt metallisch, wirkt brechenerregend, bei größerer Menge giftig. — Verwittert etwas, wird, bei 100° getrocknet, weiß, indem es seine Gestalt beibehält, und verliert dabei 2.1 % Wasser, PHILLIPS, 2.39 (bei 108° 2.73) %, DUMAS u. PIRIA (*Ann. Chim. Phys.* [3] **5**, (1842) 353), etwas über 100° im ganzen 2.63 % H_2O. BERLIN. Ber. für 1 Mol. 2.64 %. Bei etwas höherem Erhitzen, noch bevor Zers. eintritt, verliert es 7.38 %, ber. für 3 Mol. 7.92 %. PHILLIPS. Kann, wenn bei 100° getrocknet, bei vorsichtigem Erhitzen ohne Bräunung auf 300° erhitzt werden und verliert dabei weitere 5.1 bis 6.5 % H_2O. LIEBIG (*Ann.* **26**, (1838) 132). Erhitzt man die feingepulverten Kristalle in einem Luftstrom im Oelbade auf 200 bis 220°, so verlieren sie ohne Färbung in zwölf Stunden 7.6 bis 7.7 % H_2O; erhitzt man sie aber auf 235 bis 240°, so bräunen sie sich, wobei der Geruch nach verbranntem Zucker auftritt. DUMAS u. PIRIA. Nach BERLIN verlieren sie im trockenen Luftstrom bei längerem Erhitzen auf 130° oder kürzerem auf 160 bis 180° 5.26 % (2 Mol.) und bei 200 bis 220° 7.71 % (3 Mol.) H_2O. Die bei 200° getrocknete Sbst. enthielt 15.54 % C, 0.67 % H; ber. für $K(SbO)H_2C_4O_5$: 15.28 % C, 0.64 H. LIEBIG. — Ueber die chemische Konstitution der Verb., wenn aus ihr mehr als 1 Mol. H_2O ausgetreten ist, vgl. LAURENT u. GERHARDT (*Compt. Chim.* **1849**, 1 u. 97; auch *Ann.* **70**, (1849) 348; *J. prakt. Chem.* **46**, (1849) 300); GERHARDT (*J. Pharm. Chim.* **12**, (1847) 214); PÉLIGOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **12**, (1844); auch *J. prakt. Chem.* **35**, (1845) 162); DUMAS u. PIRIA; BERZELIUS (*J. prakt. Chem.* **14**, (1838) 350; *Pogg.* **47**, (1839) 315); SCHIFF (*Ann.* **125**, (1863) 143). — Verknistert bei starkem Erhitzen und verbrennt unter Ausstoßung Sb-haltigen Rauches und Hinterlassung von Kohle und

Sb-Körnern. BERGMAN. Beim Glühen im verschlossenen Gefäß entsteht eine pyrophorische Masse. SERULLAS. — D. 2.588 BUIGNET; 2.607 bei Mittelwärme SCHIFF. — Löst sich in 14.5 T. kaltem, in 1.9 T. sd. W., BUCHHOLZ.

Löst sich bei	8.7°	21°	31°	37.5°	50°	62.5°	75°	87.5°	100°	
in T. W.	19	12.6	8.2	7.1	5.5	4.8	3.2	3	2.8	BRANDES.

D.[17] der wss. Lsg.:

% Kaliumantimonyltartrat	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5
D.	1.005	1.007	1 009	1.012	1.015	1.018	1.022

% Kaliumantimonyltartrat	4	4.5	5	5.5	6
D.	1.027	1.031	1 035	1.038	1.041

STREIT (*Dingl.* **239**, (1881) 168; *Z. anal. Chem.* **22**, (1883) 110).

Drehungsvermögen einer wss. Lsg. von 235 mm Dicke:

v	4	8	16	32	64
α	+13°42′	6°51′	3°25′	1°42′	0°51′

v = Anzahl von Lit., in welchen 1 Mol. Gew. gelöst ist. α = Ablenkungswinkel für Na-Licht. HÄDRICH (*Z. physik. Chem.* **12**, (1893) 494). — Die erhaltenen Produkte zeigen Differenzen in Löslichkeit und Drehungsvermögen, je nachdem man den Brechweinstein aus natürlichem Weinstein oder aus künstlichem, dargestellt aus ber. Mengen Weinsäure und KOH, bereitet; ferner je nachdem man heißbereitetes Sb_2O_3,H_2O, nach Vorschrift der französ. Pharmakopöe, oder kalt bereitetes anwendet. BAUDRAN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 536):

Sb_2O_3	$KH_5C_4O_6$ natürlich.		$KH_5C_4O_6$ künstlich.	
	[a]D	Löslichk. bei 100°	[a]D	Löslichk. bei 100°
heiß bereitet	140°—131°20′	1 : 1.8	134°10′	1 : 3
kalt bereitet	129°	1 : 2	136°4′	1 : 3

Die elektromotorische Kraft einer Kette Sb / $^1/_{10}$ n.$SbCl_3$ in HCl / $^1/_{10}$ n. $K(SbO)H_4C_4O_6$ / Sb beträgt 0.053 Volt, woraus KAHLENBERG (*Z. physik. Chem.* **17**, (1895) 604) schließt, daß in der Brechweinsteinlsg. das Sb nicht als Ion existiert. — Molekulargewichtsbestimmungen durch Gefrierpunktserniedrigung in wss. Lsg. ergaben, wenn je 1.7365; 3.2465; 4.0425 g Substanz in 100 ccm W. gelöst waren, die scheinbaren Molekulargewichte 274; 279; 293, während sich 332.45 berechnet. Diese Werte stützen die von CLARKE u. EVANS vermutete Formel. KAHLENBERG. — Die wss. Lsg. wird durch A. kristallinisch pulverig gefällt.

Chemisches Verhalten. — Das chemische Verhalten des K-Antimonyltartrates ist ein etwas anderes, als dasjenige der rein anorganischen Antimonverbb., da in ihm das Sb jedenfalls komplex gebunden ist (vgl. oben). Daher verhindert auch ein Zusatz von Weinsäure die hydrolytische Spaltung der Sb_2O_3-Salze. — Bei der Elektrolyse der Lsg. scheidet sich an der Kathode schwarzes, pulveriges Sb ab, POGGENDORFF (*Pogg.* **75**, (1848) 394), an der Anode Antimonsuboxyd, vgl. S. 677. MARCHAND. Vgl. auch Darst. von Sb, S. 649 und LUCKOW (*Z. anal. Chem.* **19**, 13). — H_2S fällt verd. Lsgg. nicht; die Fl. färbt sich dabei rot; vgl. kolloidales Sb_2S_3, S. 712; auf Zusatz einer Mineralsäure scheidet sich dann Sb_2S_3 aus. Konz. Lsgg. werden sogleich gefällt. H. ROSE. — Jod oxydiert zu Antimonat, völlig nur bei Ggw. von Bikarbonaten. MOHR. GOOCH u. GRUENER (*Z. anal. Chem.* **32**, (1893) 471). Ueber angebliche B. einer Verb. $5Sb_2O_3,SbJ_3$ vgl. PREUSS (*Ann.* **29**, (1839) 214); STEIN (*J. prakt. Chem.* **30**, (1843) 48); GMELIN-KRAUT (*Organ. Chem.* **2**, (1852) 410). — Ueber Einw. von Säuren vgl. S. 682. — Alkalien fällen Sb_2O_3, H. ROSE, GUNTZ (*Compt. rend.* **102**, (1886) 1474), ebenso NH_3, H. ROSE. Aeltere Literatur hierüber: SCHWEIZER (*J. prakt. Chem.* **33**, (1844) 470) (NH_3); TURNER (*Edinb. med. and surg. J. Nr.* **92**, 71; *Ausz. Kastn. Arch.* **11**, 377) ($Ca(OH)_2$); GUÉRANGER (*J. Chim. méd.* **4**, (1828) 368, 412) ($CaCO_3$, $MgCO_3$). — Sulfate, Chloride und Oxalate der Alkalimetalle bewirken keine Fällung, auch nicht bei höherer Temp. Lsgg. von Karbonaten, Phosphaten, Boraten, Wolframaten lassen sich bei niederer Temp. zusetzen, ohne daß ein Nd. entsteht; nach einiger Zeit, rascher beim Erwärmen scheidet sich jedoch $HSbO_2$ aus, beim Phosphat

z. B. nach: $2K(SbO)H_4C_4O_6 + Na_2HPO_4 + 2H_2O = 2KNaH_4C_4O_6 + 2HSbO_2 + H_3PO_4$, und zwar ist dessen Menge eine Funktion der Zeit, der Temp. und des zugesetzten Salzes. Die Veränderung des Drehungsvermögens zeigt, daß die Rk. schon in der Kälte beginnt. — $Na_2S_2O_3$ kann gleichfalls ohne Fällung in in der Kälte zugesetzt werden; erwärmt man, so entsteht ein gelber Nd., der allmählich in hellrotes Sb_2S_3 übergeht. Das Drehungsvermögen der noch nicht getrübten Lsg. ist in diesem Falle unverändert. Long u. Sauer (*Chem. N.* **63**, 269; *C.-B.* **1891**, II, 221). Long (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, 87; *C.-B.* **1895**, I, 711). — K_2CrO_4 wird reduziert. Schiff (*Ann.* **120**, (1861) 210). — $FeCl_3$ gibt in verd. Lsgg. einen citronengelben Nd., der aus Antimonoxychlorid besteht, welches durch Ferrioxychlorid gefärbt ist; lösl. in überschüss. $FeCl_3$. Konz. Lsgg. von Kaliumantimonyltartrat werden nur gelb gefärbt. H. Claus (*Z. anal. Chem.* **2**, (1863) 441). — $AgNO_3$ gibt einen weißen, in NH_3 lösl. Nd. von $Ag(SbO)H_4C_4O_6$. H. Rose. Fügt man KOH hinzu, so entsteht eine schwarze Fällung, wie bei Einw. von $AgNO_3$ auf Antimonite (vgl. S. 685). — $AuCl_3$ wird bei gewöhnlicher Temp. langsam reduziert; erwärmt man, so bildet sich zuerst ein gelblichweißer Nd., dann findet rasche Reduktion des Au statt. Rose. — $HgCl_2$ wird zu HgCl reduziert. Kassner (*Arch. Pharm.* [3] **26**, (1888) 595); Orfila (*J. Chim. méd.* **8**, (1832) 202); Brandes (*Ann.* **11**, (1834) 88). — Alkalisches $KMnO_4$ oxydiert zu Antimonat. Jolles (*Chem. Ztg.* **12**, 597; *J. B.* **1888**, 2559). — Bi_2S_3, CdS, SnS, werden auch bei längerem Erhitzen im Wasserbade nicht angegriffen, As_2S_3 wird beim Erhitzen im Rohr vollständig zers. Schürmann (*Ann.* **249**, (1889) 341). — KCN bewirkt zuerst eine schwache Trübung, allmählich eine Fällung. — $K_4Fe(CN)_6$ und $K_3Fe(CN)_6$ sind ohne Einw. — Oxalsäure bringt nach längerem Stehen einen geringen Nd. hervor, der im Ueberschuß von Oxalsäure unl. ist; auch ist die Fällung unvollständig. H. Rose. — Essigsäure ist ohne Einw., Geiger u. Schweinsberg (*Mag. Pharm.* **15**, 258), fällt in 24 Stunden $KH_5C_4O_6$, Henry. — Weinsäure fällt $KH_5C_4O_6$, Geiger. — Tannin erzeugt, besonders bei Zusatz von etwas HNO_3, Guéranger (*J. Chim. méd.* **1**, (1825) 371), eine gelblichweiße, flockige Fällung, Turner; Rose; Gerland (*J. Soc. Chem. Ind.* **1885**, 643; *Wagners Jahresber.* **1885**, 985). — Hämatoxylinpapier wird durch Kaliumantimonyltartrat noch in einer Verd. von 1 : 50000 violettrot gefärbt. Wildenstein (*Z. anal. Chem.* **2**, (1863) 9). — Additionelle Verbb. entstehen mit einer großen Anzahl von Nitraten. Vgl. bei C) und $NaNO_3,2K(SbO)H_4C_4O_6$, S. 827.

Wird in der Technik und Medizin verwendet.

bei 100° getr.	ber. v. Dumas u. Piria auf wasserfreies Salz.	Liebig.	Dumas u. Piria.
H	1.2	1.18	1.24
C	14.5		14.78

Kristallisiert.	ber. Dumas u. Piria.		Dumas u. Piria.	Thomson.
K_2O	590.00			
Sb_2O_3	1912.00			42.62
H	62.50	1.5	1.50	
C	600.00	14.1	14.34	
O	1100.00			
$K(SbO)H_4C_4O_6,0.5H_2O$	4264.50			

Oder:		Phillips.	Wallquist.	Dulk.	Brandes u. Wardenburg.	Richardson.	Göbel.	Thénard.
K_2O	13.83			13.64	13.64	12.80	9.80	16
Sb_2O_3	44.84	43.35	42.99	43.08	43.16	45.92	42.60	38
$H_4C_4O_5$	38.69					35.25		
H_2O	2.64	2.10	5.14	5.90	2.00	4.84	3.75	8
$K(SbO)H_4C_4O_6,0.5H_2O$	100.00					98.81		

b) $K(SbO)H_4C_4O_6,H_6C_4O_6,5H_2O$. — Saurer Brechweinstein. — Man dampft die Lsg. von $K(SbO)H_4C_4O_6$ in sd. wss. $H_6C_4O_6$ zum Sirup ein, welcher beim Abkühlen leicht kristallisiert. KNAPP. Dasselbe Salz soll sich auch aus der bei der Darst. des neutralen Salzes abfallenden Mutterlauge erhalten lassen. KNAPP. Wahrscheinlich ist diese Angabe nur dadurch veranlaßt, daß KNAPP säurehaltiges Sb_2O_3 verwandte. GMELIN (*Handb. d. org. Chem.* (1852) 2, 412). — Wasserhelle, schiefe, rhombische Säulen, welche an der Luft verwittern, bei 100° 9.22 % H_2O (5 Mol.) verlieren, porzellanartig werden und bei starkem Erhitzen zu einer durchsichtigen, gummiartigen M. schmelzen. A. fällt aus der wss. Lsg. die Verb. a), während Weinsäure in Lsg. bleibt. KNAPP. PÉLIGOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 20, (1847) 291).

	berechnet.	PÉLIGOT. gefunden.
Sb_2O_3	30.5	30.0
H	2.3	2.7
C	19.1	19.5 18.7

c) $K(SbO)H_4C_4O_6,3KH_5C_4O_6$. — 1. Man konzentriert die sd. Lsg. der Komponenten und läßt erkalten. — 2. Aus der wss. Lsg. von 1 Mol. $K_2H_4C_4O_6$, 1 Mol. $KH_5C_4O_6$ und 1 Mol. von b). — 3. Man teilt eine Lsg. von b) in zwei gleiche Teile, fällt aus dem einen das Sb genau mit K_2CO_3 aus und vermischt das Filtrat mit dem anderen Teil. — 4. Aus einer wss. Lsg. von 9 T. $K(SbO)H_4C_4O_6$ und 4 T. Weinsäure kristallisiert anfangs wieder $K(SbO)H_4C_4O_6$, dessen Mutterlauge man stark eindampft und langsam erkalten läßt. Die durchsichtige, terpentinartige M. kristallisiert allmählich zu einer schneeweißen Kristallm., welche man zentrifugiert und mit wenig k. W. auswäscht. — Kleine, perlglänzende Blättchen, die kein Kristallw. enthalten. Wl. in W., durch A. aus der Lsg. fällbar. KNAPP.

			KNAPP.
$4K_2O$	377.6	21.05	20.15
Sb_2O_3	206	17.06	17.20
19H	19	2.12	2.30
32C	384	21.41	22.07
43O	688	38.36	38.28
$K(SbO)H_4C_4O_6,3KH_5C_4O_6$	1793.6	100.00	100.00

C. *Ammoniumnitrat mit Kaliumantimonyltartrat.* $NH_4NO_3,2K(SbO)H_4C_4O_6$. — Darst. und Eigenschaften vgl. bei $NaNO_3,2K(SbO)H_4C_4O_6$. Kristallisiert schwierig und erst auf Zusatz von A., jedoch in wohlausgebildeten Kristallen. MARTENSON.

D. Sb_2O_4 *mit* $K(SbO)H_4C_4O_6$. — Geglühtes Sb_2O_4 löst sich nicht in wss. $K(SbO)H_4C_4O_6$ GEIGER u. REIMANN (*Mag. Pharm.* 17, 137); es löst sich schwierig beim Kochen: dagegen löst sich das Hydrat leichter und das Filtrat erstarrt beim Erkalten; beim Eindampfen hinterläßt es eine rissige, gummiartige Masse. H. ROSE (*Pogg.* 47, (1839) 339); A. ROSE (*Pogg.* 51, (1840) 170).

E. Sb_2O_5 *mit* $K(SbO)H_4C_4O_6$. — 1. H_3SbO_4, viel langsamer Sb_2O_5, löst sich in 1.33 T. in W. gelöstem $K(SbO)H_4C_4O_6$ zu einer gelben, salzig süßlich schmeckenden Fl., welche nicht durch HCl, und durch H_2S nur bei Ggw. von HCl fällbar ist. Beim Abdampfen dieser Lsg. hinterbleibt eine gelbe M., ll. in W., gummiartig. GEIGER u. REIMANN (*Mag. Pharm.* 17, 128); A. ROSE. Amorph, sll., MITSCHERLICH (*Ann. Chim. Phys.* 73, (1840) 396). — 2. Drei T. $KSbO_3$ lösen sich in 4 T. $K(SbO)H_4C_4O_6$ zu einer Lsg. von ähnlichen Eigenschaften. GEIGER (*N. Tr.* 3, 1, (1818) 460). — 3. Die Lsg. von $KSbO_3$ in Weinsäure ist dicklich, läßt sich schwer filtrieren, gibt mit H_2S einen gelben, in einigen Stunden gelbrot werdenden Nd. und hinterläßt beim Verdunsten eine zähe, gummiartige Masse. BUCHNER (*Repert.* 66, 171).

Beim Digerieren von 1 T. Spießglanzglas, 1 T. Borsäure und 2 T. $KH_5C_4O_6$ mit W., Filtrieren und Eindampfen entsteht eine gummiartige Masse. BERGMANN.

F. *Antimontrifluorid-Kaliumoxalate.* — Die Verbindungen werden auf selbe Weise dargestellt wie die analogen NH_4-Salze von FRÖHLICH (, 2 777) und besitzen dieselbe Zus. wie diese.

Antimon und Rubidium.

Godeffroy stellte zuerst Doppelsalze von $SbCl_3$ mit RbCl und CsCl dar (1874).

A. *Rubidiumchlorid-Antimontrichloride.* a) $RbCl,2SbCl_3,H_2O$. — Wird aus chlorwasserstoffsauren Lsgg. von 1 Mol. RbCl und 6, 8 oder 10 Mol. $SbCl_3$ erhalten. Die Kristallisation aus der übersättigten Lsg. läßt sich durch Reiben mit einem Glasstabe oder Schütteln befördern. — Lange, farblose, glänzende, sich an der Luft äußerst rasch trübende, tafelförmige Kristalle des monoklinen Systems. a : b : c = 1.699 : 1 : 0.820. $\beta = 90°31^1/_2'$. Rektanguläre Tafeln nach a {100}, begrenzt von m {110}, c {001}, r {10$\bar{1}$}, untergeordnet {011}, t {021}, p {221}. (110) : ($\bar{1}$10) = *60°57'; (100) : (001) = *89°28$^1/_2$'; ($\bar{1}$01) : (001) = *25°51$^1/_2$'; (001) : (011) = 39°21'; (001) : (021) = 58°37'; (221) : (100) = 63°6'. Ebene der opt. Achsen b. Wheeler. Groth (*Chem. Kryst.* I, 452). — Schmp. 77°. Wheeler (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] 46, (1893) 269; *Z. anorg. Chem.* 5, (1893) 253).

		Wheeler. Aus RbCl u. $10SbCl_3$		RbCl u. $8SbCl_3$	RbCl u. $6SbCl_3$
Rb	14.44	14.61	14.74	14.64	15.07
Sb	40.54	40.75	41.09	41.07	40.97
Cl	41.98	41.83	41.11		
H_2O	3.04	3.20	3.18	3.08	
$RbCl,2SbCl_3,H_2O$	100.00	100.39	100.12		

b) $RbCl,SbCl_3$. — Kristallisiert aus chlorwasserstoffsauren Lsgg. von 1 Mol. RbCl und 3 oder 4 Mol. $SbCl_3$; aus Lsgg. von 1 Mol. RbCl und 2.5 Mol. $SbCl_3$ erhält man ein Gemenge von b) und c). Wheeler. Scheidet sich aus Lsgg. aus, die einen großen Ueberschuß an $SbCl_3$ enthalten. Remsen u. Saunders (*Am. Chem. J.* 14, 155; *C.-B.* 1892, I, 396). — Farblose, langgestreckte Kristalle, die an der Luft ihren Glanz verlieren. Remsen u. Saunders. Zeigt keinen bestimmten Schmp. Wheeler. Kristallisiert monoklin. a : b : c = 1.732 : 1 : 1.085. $\beta = 114°26'$. Beobachtete Formen: c {001}, a {100}, d {101}, e {10$\bar{1}$}, m {110}, o {11$\bar{1}$}. Prismatisch parallel der b-Achse. (100) : (001) = *65°34'; ($\bar{1}$10) : (100) = *57°37'; ($\bar{1}$01) : (001) = *37°36'; (101) : (001) = 24°22'; (001) : ($\bar{1}$11) = 56°52'; (11$\bar{1}$) : (10$\bar{1}$) = 46°23'. Ebene der opt. Achsen ⊥ b. Wheeler. Groth (*Chem. Krist.* I, 442).

	ber. Wheeler.	Remsen u. Saunders.	Wheeler. Aus RbCl u. $4SbCl_3$.	Aus RbCl u. $3SbCl_3$.
Rb	24.61	24.23	23.67	23.96
Sb	34.53	35.05	35.38	34.99
Cl	40.86	40.62	40.70	40.73
$RbCl,SbCl_3$	100.00	99.80	99.75	99.68

c) $3RbCl,2SbCl_3$. — Kristallisiert aus chlorwasserstoffsauren Lsgg. von 1 Mol. RbCl und 1.5 bis 2 Mol. $SbCl_3$, in letzterem Falle mitunter gleichzeitig mit d). Wheeler. Aus Lsgg. von d) in verd. HCl, denen ein „beträchtlicher" Ueberschuß von $SbCl_3$ zugesetzt worden war, hatten schon Remsen u. Saunders ein hellgelbes Salz erhalten; sie legten ihm jedoch die Formel $5RbCl,3SbCl_3$ zu, allerdings nur vorläufig, da ihre Analysenergebnisse nicht übereinstimmend waren. Die Formel $3RbCl,2SbCl_3$ erhält dadurch große Wahrscheinlichkeit, daß andere Doppelhalogenide dieser Zus. existieren, und daß das Salz isomorph ist mit den Doppelbromiden und -jodiden des As und Sb dieser Zus., über welche bei letzteren kein Zweifel besteht. Wheeler. — Blaßgelbe Kristalle. Trigonal rhomboedrisch; $\alpha = 110°54'$; (a : c = 1 : 0.5625). Beobachtete Formen r {100}, a {10$\bar{1}$}, v {20$\bar{1}$}, y {30$\bar{2}$}. (100) : (010) = *56°18'; (20$\bar{1}$) : (100) = 29°56'; (30$\bar{2}$) : (100) = 41°22. Ohne Spaltbarkeit. Wheeler. Groth (*Chem. Kryst.* I, 436). Wheeler. — Ist beständig in trockener Luft. Remsen u. Saunders.

		Wheeler. Aus RbCl u. $1^1/_2SbCl_3$.		Aus RbCl u. $2SbCl_3$.		α) (vgl. unten).	Remsen u. Saunders.
Rb	31.44	33.34	31.86	32.57	32.19	31.30	32.60
Sb	29.41	28.55	28.46	28.68	28.67	29.44	28.45
Cl	39.15	38.32			[illegible]	38.98	38.66
$3RbCl,2SbCl_3$	100.00	100.21				99.62	99.71

Für $5RbCl,3SbCl_3$ ber.: 33.28 % Rb, ?′ [illegible] Cl. Wheeler. — α) war in der Mutterlauge, in der es wl. ist, erhitz [illegible] on verunreinigendem d).

d) $7RbCl,3SbCl_3$ oder $23RbCl,10SbCl_3$. — Kristallisiert aus chlorwasserstoffsauren Lsgg. von 1 Mol. $SbCl_3$ und 1.4 oder 1.6 Mol. RbCl. WHEELER. Das Salz, welches GODEFFROY (*Ber.* 8, (1875) 11) durch Eindampfen der gemischten Lsgg. der Komponenten darstellte und dem er die Formel $6RbCl,SbCl_3$ beilegte, ist höchst wahrscheinlich gleichfalls d), da dieses Salz bei Anwendung der für diese Formel berechneten Mengen und überhaupt bei sehr verschiedenem Verhältnis der Chloride und von allen Doppelchloriden am leichtesten erhalten wird; außerdem herrscht Uebereinstimmung der Kristallform. REMSEN u. SAUNDERS (*Am. Chem. J.* 14, (1892) 155). — Durch Vermischen der chlorwasserstoffsauren Lsgg. der Komponenten wird das Salz als kristallinischer Nd. gefällt. — Farblose, sechsseitige Tafeln des hexagonalen Systems, pseudohexagonal, da optisch zweiachsig. REMSEN u. SAUNDERS. — Kann bis auf 200° erhitzt werden, ohne Zers. zu erleiden; bei 230° beginnt langsame Dissoziation. Wird von W. zers. Ll. in verd. HCl, kann daraus ohne Veränderung umkristallisiert werden; in konz. HCl weniger ll. REMSEN u. SAUNDERS. Auch aus alkohol. HCl läßt es sich unverändert umkristallisieren. Ist die HCl zu verd., so entsteht e). WELLS u. FOOTE (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] 3, (1897) 461). — Wird an der Luft allmählich undurchsichtig. WHEELER.

	ber. WELLS u. FOOTE.	REMSEN u. SAUNDERS. Mittel von 4 Anal. fünfmal aus verd. HCl umkrist. Proben.	WHEELER. Aus $SbCl_3$ u. RbCl.	WHEELER. Aus $SbCl_3$ u. 4RbCl.	WHEELER. Aus $SbCl_3$ u. 6RbCl.	WELLS u. FOOTE. Mittel von 7 in verschiedener Weise umkrist. Proben.
7Rb	39.21	39.10	38.62	38.83	38.98	39.19
3Sb	23.59	23.91	23.52	23.98	23.76	23.89
16Cl	37.20	37.08			37.16	37.00
7RbCl,3SbCl	100.00	100.09			99.90	100.08

Die Formel $23RbCl,10SbCl_3$ würde erfordern: 38.97 % Rb; 23.77 % Sb; 37.26 % Cl. WELLS u. FOOTE verwerfen diese Formel als die kompliziertere.

e) $2RbCl,SbCl_3,SbOCl$. — Versucht man die Verb. d) aus so verd. HCl umzukristallisieren, das beim Lösen nur gerade die B. eines Nd. von Oxychlorid vermieden wird, so bildet sich die Oxyverb. in kurzen, farblosen Prismen von größerem Glanz als das Salz 23:10. Kann aus sehr verd. HCl umkristallisiert werden. WELLS u. FOOTE (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] 3, (1897) 463).

		WELLS u. FOOTE.	
Rb	26.68	26.54	26.68
Sb	37.61	37.58	37.36
Cl	33.21	32.75	32.80
O (Diff.)	2.50	3.13	3.16
$2RbCl,SbCl_3,SbOCl$	100.00	100.00	100.00

B. *Rubidiumchlorid-Antimontetrachloride.* a) $2RbRl,SbCl_4$. — Man löst 1.4 g Sb_2O_3 in HCl und sättigt die Hälfte davon mit Cl, worauf man die beiden Hälften wieder vereinigt. Zu dieser Lsg. fügt man eine solche von 2.3 g Rb_2CO_3 in 10 ccm konz. HCl, füllt mit konz. HCl auf 50 ccm auf und dampft im Becherglase auf 22.0 g ein. Zu der h. Lsg. fügt man dann 8.0 g HCl von 37 % und kühlt sofort mit W. ab, worauf die Lsg. in wenigen Minuten kristallisiert. Man saugt sofort ab und trocknet auf Thon. — Schwarzes, mikrokristallinisches Pulver, u. Mk. glänzende Oktaeder; dünne Splitter sind rotviolett durchscheinend, Strich violett. W. zersetzt sofort unter Ausscheidung weißer Oxyde. WEINLAND u. SCHMID (*Ber.* 38, (1905) 1083).

		WEINLAND u. SCHMID.
Rb	33.91	33.07
Sb	23.86	24.0[illegible]
Cl	42.23	42.[illegible]
$2RbCl,SbCl_4$	100.00	99.[illegible]

Fünfwertiges Sb gef. 12.21, ber. 11.93.

b) $2RbCl,SbCl_4.2(3RbCl,SbCl_3)$. — Wird dargestellt wie das vorige, jedoch ist der Zusatz von HCl zur eingedampften Lsg. zu unterlassen. Scheidet sich beim Erkalten und Verdunsten bei gewöhnl. Temp. in braunen, glänzenden, durchsichtigen, sechsseitigen Blättchen ab. WEINLAND u. SCHMID (*Ber.* **38**, (1905) 1084).

		WEINLAND u. SCHMID.
Rb	40.62	40.43
Sb	21.44	21.79
Cl	37.94	37.46
$8RbCl,SbCl_4,2SbCl_3$	100.00	99.68

Fünfwertiges Sb gef. 3.66, ber. 3.57.

C. *Rubidiumchlormetaantimonat.* $RbSbCl_6$. — Wird dargestellt wie das analoge K-Salz (S. 795), gleicht diesem, ist jedoch wasserfrei. Gleicht auch dem analogen Cs-Salz (S. 810). Bildet dünne, unregelmäßig sechsseitige, gelbgrüne Täfelchen. WEINLAND u. FEIGE. Rhombisch; a:b:c = 0.6719:1:0.8136. Kombination von m{110} und g{011}. Durch tafelige Ausbildung nach {0$\bar{1}$1} erhalten die Kristalle einen pseudotrigonalen Habitus. (110):(1$\bar{1}$0) = *67°48'; (110):(011) = *69°24'; (011):(0$\bar{1}$1) = 78°18'. Ebene der opt. Achsen ist {001}. STEINMETZ.

		WEINLAND u. FEIGE.	
Rb	20.41	20.1	20.5
Sb	26.75	28.76	28.98
Cl	50.84	50.22	50.05
$RbSbCl_6$	100.00	99.08	99.53

D. *Rubidiumbromid-Antimontribromide.* a) $7RbBr,3SbBr_3$ *oder* $23RbBr,10SbBr_3$. — Kristallisiert aus Lsgg. von 1 Mol. $SbBr_3$ und 6, 8 oder 13 Mol. RbBr in verd. HBr beim Verdampfen. — Glänzende, intensiv gelbe, sechsseitige, flache, pseudohexagonale Kristalle, ganz dem Chlorid (A, d) entsprechend. Bei langem Liegen an der Luft verlieren die Kristalle ihren Glanz. Aus stark bromwasserstoffsaurer Lsg. unzers. umkristallisierbar; aus schwächer saurer Lsg. scheidet sich b) aus. WHEELER.

		WHEELER. Aus 6RbBr u. $SbBr_3$	8RbBr u. $SbBr_3$	13RbBr u. $SbBr_3$	Aus HBr umkrist.
Rb	26.74	26.66	26.16	26.60	26.39
Sb	16.08	16.11	16.23	16.26	16.18
Br	57.18			57.41	57.41
$7RbBr,3SbBr_3$	100.00			100.27	99.98

Ber. für $23RbBr,10SbBr_3$	26.55 % Sb	16.20 % Sb	57.25 % Br
$16RbBr,7SbBr_3$	26.47 „	16.25 „	57.28 „
$9RbBr,4SbBr_3$	26.27 „	16.38 „	57.35 „

b) $3RbBr,2SbBr_3$. — Kristallisiert aus Lsgg. von 1 Mol. $SbBr_3$ und 2.3 oder 4 Mol. RbBr in verd. HBr, sowie aus allen Lsgg., die einen Ueberschuß von $SbBr_3$ enthalten, (vgl. das entspr. Chlorid, A, c). Kann aus verd. HBr umkristallisiert werden. — Glänzend gelbe, plattenförmige oder prismatische, Kristalle des hexagonalen Systems. Pseudotrigonal. (Monoklin?) $\alpha = 93°14'$ (a : c = 1 : 1.207). Beobachtete Formen c{111}, r{100}, 2{22$\bar{1}$}, m{211}. Tafelig nach c oder nach Kante r c verlängert. (100):(111) = *52°21'; (100):(22$\bar{1}$) = 47°57'. Vollkommen spaltbar nach c. GROTH (*Chem. Kryst.* I, 434). WHEELER.

		WHEELER. Aus 23RbBr u. $10SbBr_3$	4RbBr u. $SbBr_3$	Aus verd. HBr umkrist.	WHEELER. Bei Ueberschuß von $SbBr_3$		
Rb	21.08	21.16	21.53	20.92	21.55	21.18	20.96
Sb	19.73	19.98	19.59	19.91		20.07	20.13
Br	59.19			59.07	59.30		
$3RbBr,2SbBr_3$	100.00			99.90			

E. *Rubidiumbromid-Antimontetrabromid.* $2RbBr,SbBr_4$. — Scheidet sich aus einer mit viel Br versetzten Lsg. von 4 Mol. $SbBr_3$ und 1 Mol. RbBr in konz. HBr in kleinen, schwarzen, sechsseitigen Täfelchen aus. Ein

Pentabromiddoppelsalz war nicht erhältlich. Verliert im Gegensatz zu den Pentabromiddoppelsalzen, vgl. S. 761, das Br nur sehr langsam. WEINLAND u. FEIGE (*Ber.* **36**, (1903) 259).

		WEINLAND u. FEIGE.	
Rb	22.16	21.85	21.98
Sb	15.60	15.56	15.57
Br	62.24	62.13	62.21
$2RbBr,SbBr_4$	100.00	99.54	99.76

F. *Rubidiumjodid-Antimontrijodid.* $3RbJ,2SbJ_3$. — Kristallisiert aus einer Lsg. von SbJ_3 in einer solchen von RbJ im Ueberschuß, desgleichen aus einer in der Hitze mit SbJ_3 gesättigten Lsg. von RbJ in HJ. — Ueber 1 cm große, tiefrote, warzenförmige Kristalle des hexagonalen Systems. Isomorph mit A, c) und D, b), sowie mit den entsprechenden As-Verbb. (vgl. S. 527) und den Arsencäsiumhalogeniden (vgl. S. 528). Vertretung von As durch Sb hat nur geringen Einfluß auf die Achsenlängen, dagegen wachsen die Vertikalachsen mit steigendem Atomgew. des Halogens. Pseudotrigonal (monoklin?) $\alpha = 89^\circ 46'$ (a : c = 1 : 1.230). Tafeln von c{111} mit r{100} oder Rhomboëder r{100} mit s{12.11.0} je nach Ueberschuß von SbJ_3 oder RbJ in der Lösung. (100) : (111) = *54°54'; (100) : (22$\bar{1}$) = 48°18'; (110) : (010) = 90°14'; (12.11.0) : (11.12.0) = 6°58'. Vollkommen spaltbar nach c. WHEELER. GROTH (*Chem. Kryst.* I, 416). — Aus Lsgg., die einen Ueberschuß von SbJ_3 enthalten, scheiden sich gewöhnlich rautenförmige Kristalle aus, aus Lsgg. mit überschüssigem RbJ solche von rhomboëdrischem Habitus. — Verliert an der Luft allmählich seinen Glanz. WHEELER.

		WHEELER. bei Ueberschuß von	
		RbJ	SbJ_3
Rb	15.64	16.28	14.82
Sb	14.64	14.14	15.17
J	69.72	69.76	69.55
$3RbJ,2SbJ_3$	100.00	100.18	99.54

G. *Rubidiumantimonyltartrat.* $Rb(SbO)H_4C_4O_6$. — Aus der durch anhaltendes Kochen von $RbH_5C_4O_6$ mit Sb_2O_3 und W. bereiteten und h. filtrierten Lsg. scheiden sich beim Erkalten Krusten eines nur Spuren Sb enthaltenden Salzes aus; die Mutterlauge ergibt beim Eindampfen eine gummiartige M., in welcher sich beim Stehen mit W. schöne Kristalle bilden. — Rhombisch (bisphenoidisch); a : b : c = 0.459 : 1 : 1.3655. Beobachtete Formen: c{001} vorherrschend, a{100}, r{101}, q{011}, k{012}, o{111}. (111) : (1$\bar{1}$1) = 76°16'; (111) : ($\bar{1}$11) = 80°8'; (011) : (0$\bar{1}$1) = 107°34'; (001) : (021) = *34°19'; (001) : (101) = *54°55'. DES CLOIZEAUX. RAMMELSBERG (*Handb.* II, **1882**, 139). — Verwittert an der Luft; verliert beim Trocknen 6.25% H_2O. GRANDEAU (*Ann. Chim. Phys.* [3] **67**, (1863) 231); nach DES CLOIZEAUX (bei RAMMELSBERG) enthält die Verb. 1 Mol. H_2O. GRANDEAU gibt eine Analyse, welche nicht auf obige Formel paßt, außerdem auch, infolge Verwendung eines falschen Mol.-Gew. für Sb, unrichtig berechnet ist. Vgl. KRAUT (*Supplement zu Gmelins Handb. d. Chem.* **1868**, 949).

Antimon und Cäsium.

Uebersicht: I. Antimon, Cäsium und Fluor, S. 808. — II. Antimon, Cäsium und Chlor, S. 809. — III. Antimon, Cäsium und Brom, S. 810. — IV. Antimon, Cäsium und Jod, S. 811.

I. Antimon, Cäsium und Fluor. A. *Cäsiumfluorid-Antimonfluoride.* a) CsFl, $3SbFl_3$. ($CsSb_3Fl_{10}$). — Man verdampft die Mutterlauge von $CsSb_2Fl_7$ und kühlt ab; oder man verfährt wie zur Darst. von $CsSb_2Fl_7$, fügt aber etwas weniger CsFl zu einer konzentrierteren Lsg. von $SbFl_3$. Starke, durchsichtige Prismen. WELLS u. METZGER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **11**, (1901) 453).

		WELLS u. METZGER.	
Cs	19.47	17.81	17.60
Sb	52.71	52.95	53.89
Fl	27.82	27.01	26.84
$CsSb_3Fl_{10}$	100.00	97.77	98.33

b) $CsFl,2SbFl_3$ ($CsSb_2Fl_7$). — Man fügt 2 g $CsFl_2$ zu einer Lsg. von 50 g $SbFl_3$ in verd. HFl, erhitzt zum Kochen und kühlt ab. Schöne, durchsichtige Nadeln. WELLS u. METZGER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **11**, (1901) 453).

		WELLS u. METZGER.	
Cs	26.28	26.44	
Sb	47.43	47.36	47.42
Fl	26.28	25.23	
$CsSb_2Fl_7$	99.99	99.03	

c) $4CsFl,7SbFl_3$. ($Cs_4Sb_7Fl_{25}$). — Bei Anwendung von etwas mehr CsFl, z. B. wenn man zu der Mutterlauge von a) 4 g CsFl hinzufügt und unter Abkühlung kristallisieren läßt. Durchsichtige Tafeln. WELLS u. METZGER.

		WELLS u. METZGER.	
Cs	28.80	28.99	
Sb	45.47	46.02	46.03
Fl	25.73	24.58	24.61
$Cs_4Sb_7Fl_{25}$	100.00	99.59	

Für die Zus. dieses Salzes könnten ev. noch in Betracht kommen die Formeln: $Cs_2Sb_3Fl_{11}$; $Cs_3Sb_5Fl_{18}$; $CsSb_2Fl_7$. Dieselben würden erfordern:

$Cs_2Sb_3Fl_{11}$	$Cs_3Sb_5Fl_{18}$	$CsSb_2Fl_7$
31.86	29.75	26.28
43.11	44.75	47.43
25.03	25.50	26.28

d) $CsFl,SbFl_3$. ($CsSbFl_4$). — Bei Ggw. noch größerer Mengen von CsFl und Abkühlung der genügend konz. Lsg. Regelmäßige Prismen, deren Enden ungewöhnlich stark durch gewisse Flächen modifiziert sind. WELLS u. METZGER.

		WELLS u. METZGER.		
Cs	40.43	41.44	41.19	
Sb	36.47	35.85	35.66	35.52
Fl	23.10	22.30		
$CsSbFl_4$	100.00	99.59		

e) $2CsFl,SbFl_3$. (Cs_2SbFl_5). — Bildet sich stets, wenn CsFl in verhältnismäßig großem Ueberschuß zugegen ist. Scheinbar rhombische Prismen. WELLS u. METZGER.

		WELLS u. METZGER.		
Cs	55.30	54.81		
Sb	24.95	24.72	24.59	24.92
Fl	19.75	19.42		
Cs_2SbFl_5	100.00	98.95		

f) $CsFl,SbFl_4OH$. — Beim Abkühlen warmer, etwas konz. Lsgg. von $SbFl_5$ und CsFl in konz. HFl-Lsg. Büschel durchsichtiger Nadeln. WELLS u. METZGER.

		WELLS u. METZGER.	
Cs	36.44	37.77	
Sb	32.87	31.82	31.72
Fl	26.03	25.54	26.18
OH	4.66	4.87 (Diff.)	
$CsSbFl_5OH$	100.00	100.00	

Andere Verbb. von $SbFl_5$ und CsFl vermochten WELLS und METZGER nicht zu erhalten.

II. Antimon, Cäsium und Chlor. A. *Cäsiumchlorid-Antimontrichlorid.* $3CsCl, 2SbCl_3$. — Fügt man eine stark chlorwasserstoffsaure Lsg. von $SbCl_3$ zu einer ebensolchen, nicht zu verd. Lsg. von CsCl, so entsteht ein weißer, GODEFFROY (*Ber.* 8, (1875) 9), sehr blaßgelber, REMSEN u. SAUNDERS (*Am. Chem. J.* **14**, 152; *C.-B.* **1892**, I, 693), kristallinischer Nd. GODEFFROY, welcher diese Rk. entdeckte, schrieb dem so gebildeten Doppelchlorid in einer früheren Mitteilung (*Ber.* **7**, (1874) 375) eine der Formel $CsCl,SbCl_3$, in der späteren eine der Formel $6CsCl,SbCl_3$ entsprechende Zus. zu. SETTERBERG (*Oefvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1862**, 6, 26), sowie REMSEN u. SAUNDERS

stellten die Zus. $3CsCl,2SbCl_3$ fest, die letzteren zeigten ferner noch, daß andere Doppelchloride auch bei Veränderung der Mengenverhältnisse nicht entstehen. Auch MUTHMANN (*Ber.* **26**, (1893) 1425) fand, daß zur Fällung von CsCl die für die Formel $6CsCl,SbCl_3$ ber. Menge $SbCl_3$ bei weitem nicht ausreicht. — Das Salz läßt sich aus verd. h. HCl umkristallisieren und bildet dann sehr blaßgelbe, prismatische oder nadelförmige, REMSEN u. SAUNDERS, aber auch tafelförmige, GODEFFROY, REMSEN u. SAUNDERS, Kristalle des rhombischen Systems; sie erscheinen durch Drillingsbildung hexagonal. REMSEN u. SAUNDERS. Stark lichtbrechend, SETTERBERG. Der Nd. besteht aus sechsseitigen, rhombischen Täfelchen von etwa 80 μ. BEHRENS (*Z. anal. Chem.* **30**, (1891) 163). — Ist luftbeständig; zerfällt beim Erhitzen und wird auch von W. zersetzt. Ist wl. in konz. HCl, leichter in verd., namentlich beim Erwärmen. GODEFFROY.

	ber. REMSEN.	REMSEN u. SAUNDERS. Niederschlag.		REMSEN u. SAUNDERS. Umkristallisiert.		ber. SETTERBERG.	SETTERBERG. Mittel.	WELLS u. FOOTE. Mittel.
3Cs	41.66	41.26	41.01	41.63	41.74	41.45	41.20	
2Sb	25.03	25.32	25.63	25.16	25.25	25.35	25.64	25.42
9Cl	33.31			33.27	32.97	33.20	33.13	
$3CsCl,2SbCl_3$	100.00			100.06	99.96	100.00	99.97	

B. *Cäsiumchlorid-Antimontetrachlorid.* $2CsCl,SbCl_4$. — Man kocht eine Lsg. von $SbCl_3$ in konz. HCl mit $SbCl_5$ und CsCl im Ueberschuß. SETTERBERG (*Oefvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 1882, No. 6, 23). — Schwarze, kurze Prismen, SETTERBERG, gut ausgebildete, undurchsichtige Oktaeder, deren Pulver in dünner Schicht dunkelblau ist. Isomorph mit Cs_2PbCl_6. WELLS u. METZGER (*Am. Chem. J.* **26**, (1901) 268). Die schwarze Farbe dieser Verb. läßt vielleicht darauf schließen, daß sie kein direktes Derivat des Oxydes Sb_2O_4 ist (vgl. S. 662f). WELLS u. METZGER. In konz. sd. HCl unzersetzt lösl., schwächere Säure entzieht beim Erwärmen Trichloridsalz. SETTERBERG.

	ber. SETTERBERG.	SETTERBERG.		ber. WELLS.	WELLS u. METZGER.
Cs	44.26	44.06	44.58	44.41	44.92
Sb	20.30	20.57	20.56	20.03	20.23
Cl	35.44	35.34	35.06	35.56	35.13
Cs_2SbCl_6	100.00	99.96	100.10	100.00	100.28

C. *Cäsiumchlorid-Antimonpentachlorid.* $CsCl,SbCl_5$. — Kristallisiert aus Lsgg. der Komponenten, gleichgültig, ob das eine oder andere Salz im Ueberschuß ist. Aus HCl unverändert in weißen, glänzenden Prismen umkristallisierbar. Wird von W. zersetzt. SETTERBERG (*Oefvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 1882, No. 6, 27). — WELLS u. METZGER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **11**, (1901) 455) versuchten vergeblich, noch andere Verbb. von $SbCl_3$ und CsCl darzustellen.

	ber. SETTERBERG.	SETTERBERG.		WELLS u. METZGER.
Cs	28.42	28.54	28.46	29.14
Sb	26.07	26.27	26.94	26.43
Cl	45.51	45.17	45.27	43.94
$CsCl,SbCl_5$	100.00	99.98	100.67	99.51

III. Antimon, Cäsium und Brom. A. *Cäsiumbromid-Antimontribromid.* — Beim Vermischen der Lsgg. der Komponenten entsteht ein gelber, nicht näher untersuchter Nd. WELLS u. METZGER.

B. *Cäsiumbromid-Antimontetrabromid.* $2CsBr,SbBr_4$. — Eine schwarze Verb., welcher wohl diese Formel zukommt, wurde analog dem entsprechenden Chlorid (vgl. oben) erhalten, jedoch nicht in analysenreinem Zustande. WELLS u. METZGER. Vgl. jedoch $3CsBr,2SbBr_5,2H_2O$.

C. *Cäsiumbromid-Antimonpentabromid.* $3CsBr,2SbBr_5,2H_2O$. — Man fügt der Lsg. von $SbBr_3$ in konz. HBr zuerst viel Br und dann die Lsg.

von CsBr in konz. HBr. Verfährt man umgekehrt, so scheidet sich das Tribromid-doppelsalz aus. Vgl. übrigens S. 761. Schwarzes, mikrokristallinisches Pulver, u. Mk. sechsseitige, rot durchscheinende Täfelchen. Verliert an der Luft rasch Br und wird gelb. WEINLAND u. FEIGE (*Ber.* **36**, (1903) 257).

		WEINLAND u. FEIGE.	
Cs	23.25	23.06	23.09
Sb	14.03	13.92	14.10
Br	60.62	60.35	60.31
H_2O	2.10	2.7	
$3CsBr,2SbBr_5,2H_2O$	100.00		

IV. Antimon, Cäsium und Jod. *Cäsiumjodid-Antimontrijodid.* $3CsJ,2SbJ_3$. ($Cs_3Sb_2J_9$). — Existiert in einer ziegelroten, oktaedrischen und in einer gelben, aus hexagonalen Platten bestehenden Modifikation. Die erstere bildet sich beim Vermischen der Lsgg. von CsJ und SbJ_3 in ziemlich konz. HJ; die zweite bei Anwendung von weniger konz. HJ, besonders, wenn man die h. Lsg. mit W. verdünnt und erkalten läßt. In HJ ziemlich wl. WELLS u. METZGER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **11**, (1901) 455).

		WELLS u. METZGER.			
		Rotes Salz.		Gelbes Salz.	
Cs	22.39	23.46		22.15	
Sb	13.47	13.91	13.19	14.36	14.52
J	64.14	62.98		63.03	
$Cs_3Sb_2J_9$	100.00	100.35		99.54	

Andere Doppeljodide ließen sich nicht erhalten. WELLS u. METZGER.

Antimon und Lithium.

Uebersicht: I. Antimonlithium, S. 811. — II. Antimon, Lithium und Sauerstoff, S. 812. — III. Antimon, Lithium und Schwefel, S. 812. — IV. Antimon, Lithium und Halogene, S. 813. — V. Lithiumantimonyltartrat, S. 814. — VI. $LiNO_3,2K(SbO)H_4C_4O_6,H_2O$, S. 814.

I. Antimonlithium. A. Li_3Sb. — Li und Sb vereinigen sich beim Erhitzen unter starker Wärmeentwicklung, Flammenerscheinung und so heftiger Rk., daß ein bestimmtes Rk.-Prod. auf diese Weise nicht erhalten werden kann. — 1. Man schmilzt in einem Porzellangefäß von 500 ccm Inhalt eine Mischung gleicher Teile LiCl und KCl und elektrolysiert mittels eines Stromes von 15 Amp. unter Anwendung einer Graphitanode von zehn mm Durchm. und einer Eisenkathode von drei mm Durchm., an welche ein etwa 30 g schweres Stück Sb angeschmolzen ist. Obgleich das Sb anfangs fest bleibt, nimmt es doch das entstehende Li auf; ist der Li-Gehalt größer geworden, so tritt Verflüssigung ein. Nach etwa zwei Stunden beginnen flüssige Li-Tröpfchen an die Oberfläche zu steigen, worauf man die Kathode herauszieht, den Strom unterbricht und den Tiegelinhalt auf eine Porzellanplatte ausgießt, welche man im Exsikkator erkalten läßt. Durch einen dünnen Ueberzug von Chloriden wird der erhaltene Regulus vor Oxydation geschützt. LEBEAU (*Compt. rend.* **134**, (1902) 231). — 2. Man behandelt in flüss. NH_3 befindliches, zerkleinertes oder pulverisiertes Antimon mit metallischem Li, welches sich anfangs mit blauer Farbe löst, die bald verschwindet. Sobald auf 1 At. Sb etwas mehr als 3 At. Li eingetragen sind, bleibt die blaue Farbe bestehen, woraus sich auf die Zus. des entstandenen Prod. schließen läßt. Hat man überschüss. Sb angewandt, so kann man, jedoch nur schwierig, das entstehende Li_3Sb durch Schlämmen abtrennen, bei Verwendung von überschüss. Li entfernt man den Ueberschuß desselben durch Waschen mit flüss. NH_3. LEBEAU (*Compt. rend.* **134**, (1902) 284). — Nach 1) Schmelze von ausgeprägt kristallinischer

Struktur und dunkelgrauer Farbe. Fein gepulvert u. Mk. rotbraun durchscheinend. Ritzt Kalkspat, nicht Flußspat. D.[17] 3.2. — Nach 2) nicht kristallisiert, graubraun, sehr fein verteilt und daher leichter angreifbar. — Schmp. etwas höher als 950°, also viel höher als derjenige der Komponenten. — Leicht angreifbar durch Cl, Br, J, Se, Te; brennt in O mit schön violetter Flamme. Beim Erhitzen in As-Dampf entsteht Li_3As, dessen Bildungswärme also höher sein muß als die des Li_3Sb. C zersetzt bei hoher Temp. Li_3Sb leichter als Li_3As, weshalb man ersteres im elektrischen Ofen nicht rein darstellen kann. Die gasförmigen Halogenwasserstoffsäuren, die Oxyde des N, sowie SO_2 werden unter Feuererscheinung zersetzt. NH_3 wird bei Rotglut unter Entw. von H und Fixierung von N angegriffen. — Ueber Einw. von flüss. NH_3 vgl. Li_3Sb,NH_3. — H_2O gibt bei gew. Temp. reinen H und eine schwarze, flockige M. von Sb. Mit verd. SS. entsteht SbH_3-haltiges Gas. Die meisten Metalloxyde, -sulfide und -chloride werden durch Li_3Sb zu Metall reduziert. LEBEAU.

B. Li_3Sb,NH_3(?). — Li_3Sb löst sich in flüss. NH_3 mit dunkelbraunroter Farbe. Beim Verdunsten des NH_3 hinterbleibt eine graue Verb. LEBEAU (*Compt. rend.* **134**, (1902) 285).

II. Antimon, Lithium und Sauerstoff. A. $LiSbO_3,3H_2O$. (*Lithiummetaantimonat*). — Man fällt eine Lsg. von $KSbO_3$ (Bereitung vgl. S. 785) mit Li_2SO_4; aus der über dem sogleich erscheinenden Salze stehenden Fl. scheidet sich dieses nach einiger Zeit auch kristallinisch aus. — Weißes Pulver; die Kriställchen erscheinen u. Mk. als hexagonale Täfelchen. Verliert beim Glühen sämtliches W., ohne sich dunkler zu färben und ohne die Glimmerscheinung zu zeigen. BEILSTEIN u. v. BLÄSE (*Bull. Acad. Pétersb. N. S.* **1**, 97; **1**, 201 u. 209; *C.-B.* **1889**, I, 803; **1890**, I, 350).

		BEILSTEIN u. BLÄSE.		
Li_2O	6.55	6.52	6.99	
Sb_2O_5	69.81			
H_2O	23.64			23.35
$LiSbO_3,3H_2O$	100.00			

B. *Sog. Lithiumtriantimonat.* — Die wss. Lsg. der freien Triantimonsäure (vgl. S. 692) läßt sich nur gegenüber Phenolphtalein mit LiOH neutralisieren. Die hier auftretenden Erscheinungen sind dieselben, wie beim K-Salz (S. 787). Die in der Hitze neutralisierte Lsg. setzt nach einigen Stunden Metaantimonat ab. DELACROIX (*Bull. soc. chim.* [3] **25**, (1901) 289).

III. Antimon, Lithium und Schwefel. A. *Lithiumsulfantimonite.* a) $Li_3SbS_3,3H_2O$. (*Lithiumorthosulfantimonit*). — Man verdunstet eine Lsg., welche 1 Mol. Sb_2S_3 auf 3 Mol. Li_2S enthält. Kristallisiert schwierig und erst nach sehr starkem Eindampfen. — Kleine, weiße Kristalle, sehr zerfließlich, ll. in Wasser. Eigenschaften gleich denen des analogen K- und Na-Salzes. POUGET (*Ann. Chim. Phys.* [7] **18**, (1899) 530).

		POUGET.
Li	7.22	6.83
Sb	41.24	40.55
S	32.99	31.94
H_2O	18.55	
$Li_3SbS_3,3H_2O$	100.00	

b) $Li_2Sb_4S_7,3H_2O$. — Fällt beim Erkalten aus der mit Sb_2S_3 in der Hitze gesättigten Lsg. von Li_2S aus. Dunkelroter, gelatinöser Nd., nicht kristallinisch zu erhalten, auch nicht durch langsames Verdunsten der Mutterlauge. POUGET.

	berechnet.	POUGET. gefunden.
Li	1.82	1.38
Sb	62.18	62.51

Die anderen Alkalisulfantimoniten (vgl. S. 715) entsprechenden Verbb. $Li_4Sb_2S_7$ und S_2 konnten nicht oder nicht mit Sicherheit erhalten werden. POUGET.

B. *Lithiumsulfantimonat.* $Li_3SbS_4,9H_2O$. — Durch Kochen von Schwefel mit einer aus Sb_2S_3 und LiSH bereiteten Lsg. von Li_3SbS_3. — Gelbliche Prismen. Verliert beim Erhitzen das W. und schmilzt dann zu einer dunkelbraunen, in W. lösl. Masse. Bedeckt sich an feuchter Luft mit einem rötlichen Ueberzug. Sll. in Wasser. Brinkmann (*Inaug. Dissert. Erlangen*, 1891).

		Brinkmann. Wasserfrei.
3Li	7.83	7.81
Sb	44.54	43.33
4S	47.63	48.16
Li_3SbS_4	100.00	99.30

Wasser ber. für $Li_3SbS_4,9H_2O$: 37.58 %; gef. 37.82 %.

IV. Antimon, Lithium und Halogene. A. *Lithiumfluorid-Antimontrifluoride.* a) $LiFl,SbFl_3$. — Aus den Komponenten. Sechsseitige Tafeln, in W. ohne Zers. ll. Die Lsg. reagiert schwach sauer. G. Stein (*Chem. Ztg.* **13**, 357; *C.-B.* **1889**, I, 533).

b) $3LiFl,2SbFl_3$. — Darst. wie beim NH_4-Salz (vgl. S. 735). Kristallisiert schwierig, in großen, farblosen Prismen. Bedarf über 20 T. W. zur Lsg. Flückiger (*Pogg.* **87**, (1852) 261).

		ber. von Weinland (6. Aufl.)	Flückiger.
3Li	21.03	4.87	4.40
2Sb	239.2	55.41	55.25
9Fl	171.54	39.72	
$3LiFl,2SbFl_3$	431.77	100.00	

Flückiger erteilt dem Salze die Formel $2LiFl,SbFl_3$, welche jedoch 6.12 % Li, 52.24 % Sb, 41.64 % Fl verlangen würde. Weinland.

B. *Lithiumchlorid-Antimontrichlorid.* $2LiCl,SbCl_3$. a) *Mit 5 Mol.* H_2O. — Kristallisiert aus einer konz. chlorwasserstoffsauren Lsg., welche auf ein Mol. $SbCl_3$ drei oder mehr Mol. LiCl enthält. Schöne, dünne, mehrere cm lange, biegsame Nadeln, die sich häufig zu Säulen vereinigen. Zerfließt an der Luft, schmilzt beim Erwärmen in seinem Kristallwasser. Zersetzt sich bei 110°, indem es bei vierstündigem Erhitzen 44.7 % verliert. Sll. in HCl, wird durch W. zersetzt. Ephraim (*Ber.* **36**, (1903) 1821).

		Ephraim.	
Li	3.49	3.39	
Sb	29.89	29.63	29.89
Cl	44.21	44.44	
H_2O	22.41		
$2LiCl,SbCl_3,5H_2O$	100.00		

b) *Mit 6 Mol.* H_2O. — 1. Aus einer chlorwasserstoffsauren Lsg. von 1 Mol. $SbCl_3$ und 8 Mol. LiCl kristallisierte zuerst a), welches sich beim Stehen in der Mutterlauge in etwas dickere, parallel verwachsene Säulen von b) verwandelt. — 2. Eine chlorwasserstoffsaure Lsg. von 1 Mol. $SbCl_3$ und 1 Mol. LiCl läßt sich über H_2SO_4 bis zur Sirupkonsistenz eindunsten, ohne zu kristallisieren. Erhitzt man diesen Sirup dann auf dem Wasserbade, so verflüchtigt sich $SbCl_3$ und es kristallisiert b). Ephraim.

		Ephraim. Nach 1).	Nach 2).
Li	3.34		3.44
Sb	28.61	28.65	28.91
Cl	42.31	42.30	42.49
H_2O	25.74		
$2LiCl,SbCl_3,6H_2O$	100.00		

C. *Lithiummetachlorantimonat.* $LiCl,SbCl_5,4H_2O$. ($LiSbCl_6,4H_2O$). — Darstellung: nach S. 749 unter Anwendung der Komponenten im Verhältnis

1 : 1. — Eigenschaften: vgl. S. 749. Rechtwinklig vierseitige, sehr hygroskopische Tafeln. WEINLAND u. FEIGE (*Ber.* **36**, (1903) 252).

		WEINLAND u. FEIGE.	
Li	1.71	1.71	1.73
Sb	29.19	29.08	29.24
Cl	51.61	51.24	51.25
H_2O	17.49	18.3	
$LiSbCl_6,4H_2O$	100.00		

D. *Lithiumchlorid-Antimontrifluorid.* $LiCl,SbFl_3$. — Aus den Komponenten. Verhält sich ganz wie A, a). STEIN.

E. *Lithiummetabromantimonat.* $LiBr,SbBr_5,4H_2O$. ($LiSbBr_6,4H_2O$). — Man löst $SbBr_3$ und LiBr im Verhältnis 1 Mol. zu 1 Mol. in konz. HBr unter Zusatz von viel Brom. Eigenschaften vgl. S. 761. Schwarze, rechtwinklig vierseitige Tafeln von bis 1 cm Kantenlänge, sehr hygroskopisch; verliert leicht Br. WEINLAND u. FEIGE (*Ber.* **36**, (1903) 257).

		WEINLAND u. FEIGE.	
Li	1.04	1.06	1.03
Sb	17.71	17.71	17.53
Br	70.64	70.35	70.46
H_2O	10.61		
$LiSbBr_6,4H_2O$	100.00		

V. Lithiumantimonyltartrat. — Durchsichtige Gallerte, in der sich nach längerer Zeit kleine Säulen bilden. BUCHNER (*Repert.* **66**, 171).

VI. $LiNO_3,2K(SbO)H_4C_4O_6,H_2O$. — Aus einer Lsg. der Komponenten bei Ggw. von überschüssigem $LiNO_3$. Zerfällt beim Umkristallisieren aus Wasser. Mehrere cm große, wasserhelle Kristalle, die mit der Zeit etwas trübe werden. Rhombisch, bisphenoidisch; a : b : c = 0.9394 : 1 : 0.5223. Beobachtete Formen: a {100}, b {010}, r {101}, q {011}, p {110}. (101) : (10$\bar{1}$) = *57°2'; (011) : (0$\bar{1}$1) = *54°4'; (101) : (011) = 38°3'; (110) : (1$\bar{1}$0) = 86°25 1/2'. TRAUBE (*N. Jahrb. Miner. Beilagebd.* **8**, (1893) 524).

	berechnet.	TRAUBE. gefunden.
K	10.58	10.21
Li	0.95	1.22
Sb	33.11	33.32
H_2O	5.44	5.59

Antimon und Natrium.

Uebersicht: I. Antimonnatrium, S. 814. — II. Antimon, Natrium und Sauerstoff, S. 815. — III. Antimon, Natrium und Schwefel, S. 819. — IV. Antimon, Natrium und Selen, S. 823. — V. Antimon, Natrium und Halogene, S. 825. — VI. Antimon, Natrium und Phosphor (Bor), S. 826. — VII. Antimon, Natrium und Kohlenstoff, S. 826.

I. Antimonnatrium. A. *Darstellung.* — 1. Man erhitzt 1 Mol. Sb_2O_3 mit 8 At. Na in einem bedeckten Porzellantiegel. WIEDERHOLD (*Pogg.* **122**, (1864) 488). — 2. Sb wird mit dem gleichen Gew. $Na_2H_4C_4O_6$, oder mit 1/2 T. Na_2CO_3 und 1/8 T. Kohle, oder mit Seife einige Stunden lang heftig geglüht. SERULLAS (*J. Chim. Phys.* **91**, 123; **93**, 115; *Ann. Chim. Phys.* **18**, (1821) 217; **21**, (1822) 198; *Ausz. Kastn. Arch.* **1**, (1824) 113). So dargestellt grauschwarze M., die sich an der Luft entzündet. W. zers. unter Entw. von Wasserstoff. SERULLAS. — 3. Durch Einw. von überschüss. in flüss. NH_3 gelöstem Na auf Sb entsteht die Legierung Na_3Sb (vgl. unten). JOANNIS (*Compt. rend.* **114**, (1892) 587). — 4. Dieselbe Verb. erhält man auch nach der Methode zur Darst. von Na_3As von LEBEAU, vgl. S. 531. LEBEAU. — 5. Durch direktes Zusammenschmelzen von Sb und Na. Vier Vol. Sb-Pulver legieren sich mit 1 Vol. Na beim Erhitzen bis über den Schmp. des Sb unter Feuererscheinung. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Die so erhaltene Legierung ist sehr spröde,

von bronzeähnlichem Bruch; sie zers. sich rasch an der Luft und besonders lebhaft mit W. und mit verd. SS. Nach WIEDERHOLD findet beim direkten Zusammenschmelzen nicht selten heftige Explosion statt. Man kann Na und Sb ohne Gefahr zusammenschmelzen, wenn man zunächst durch allmähliches Hinzufügen von Sb in Stücken zu dem geschmolzenen Na die Verb. der beiden Metalle vor sich gehen läßt, und dann weiter erhitzt, bis alles geschmolzen ist. Die beiden Metalle verbinden sich schon beim Schmp. des Na unter B. eines blauschwarzen Pulvers, welches zu Boden sinkt. Bei höherer Temp. wird die Rk. stürmisch, und es tritt bei einer Steigerung der Temp. um 400° Lichtentw. ein. MATHEWSON (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 192).

B. *Verbindungen.* — Nachdem JOANNIS und LEBEAU (vgl. oben) eine Verb. von Sb und Na als Na_3Sb definiert hatten, untersuchte MATHEWSON die Abkühlungsgeschwindigkeit einer größeren Anzahl von Na-Sb-Gemischen. Aus dem hierbei erhaltenen Schmelzdiagramm bestätigte er einerseits die Existenz der Verb. Na_3Sb, andrerseits fand er die Verb. NaSb auf. Auch die Untersuchung der Bruchflächen der Reguli bestätigte dies Resultat.

a) Na_3Sb. — Darstellung vgl. oben. Nach JOANNIS grauschwarze M., die von W. unter Entw. von H zers. wird. Nach MATHEWSON von tiefblauer Farbe, härter als b) und leichter oxydierbar als dieses. Schmp. 856°. Entzündet sich beim Erwärmen von selbst. MATHEWSON.

b) NaSb. — Die Farbe ist der des Sb ähnlich; von der Härte des Gipses und weicher als Na_3Sb. Schmp. 465°. MATHEWSON.

c) *Eutektika.* — Das Eutektikum zwischen Na_3Sb und NaSb enthält 55.5 Atomproz. Na und schmilzt bei 435°. — Das Eutektikum zwischen NaSb und Sb enthält 39.4 Atomproz. Na und schmilzt bei 400°. — Das Eutektikum zwischen Na_3Sb und Na war von dem Schmp. des Na nicht zu unterscheiden. MATHEWSON.

II. Antimon, Natrium und Sauerstoff. *Uebersicht*: A. Natriumantimonite, S. 815. — B. Natriumhypoantimonat, S. 816. — C. Natriumantimonate, S. 816.

A. *Natriumantimonite*, vgl. S. 784 ff. a) $NaSbO_2,3H_2O$. (*Natriummetaantimonit*). — Schmilzt man Sb_2O_3 mit überschüss. Na_2CO_3, so wird die der B. von $NaSbO_2$ entsprechende Menge CO_2 ausgetrieben. MITSCHERLICH (*J. prakt. Chem.* **19**, (1840) 455). — Kristallisiert aus Lsgg. von Sb_2O_3 in wss. NaOH. TERREIL (*Ann. Chim. Phys.* [4] **7**, (1866) 352). Zur Darst. sättigt man eine Lsg. von 1 T. NaOH in 2 T. W. in der Siedehitze mit Sb_2O_3, gießt die Lsg. in viel sd. W. und filtriert; kristallisiert beim Erkalten aus. CORMIMBOEUF (*Compt. rend.* **115**, (1892) 1306; *C.-B.* **1893**, I, 250). — Farblose, stark glänzende Oktaeder, TERREIL, quadratische Tafeln, aus W. umkristallisiert rhombische Oktaeder, CORMIMBOEUF. D. 2.864, TERREIL. Verliert beim Erhitzen das Kristallwasser und wird undurchsichtig. TERREIL. Erleidet an feuchter Luft Zers. in amorphes Sb_2O_3 und Na_2CO_3; durch Einw. von k. und h. W. wird prismatisches Sb_2O_3 ausgeschieden. CORMIMBOEUF. Vgl. dagegen die Angaben von TERREIL, S. 685. Dem durch Schmelzen dargestellten $NaSbO_2$ entzieht W. den größten Teil der Basis. MITSCHERLICH, H. ROSE.

		TERREIL.
Na_2O	13.47	13.47
Sb_2O_3	63.05	62.83
H_2O	23.48	23.70
$NaSbO_2,3H_2O$	100.00	100.00

b) $NaSb_3O_5$ (*auch mit* 1 *Mol.* H_2O). — Man behandelt überschüss. Sb_2O_3 längere Zeit bei 100° mit 33 %iger wss. Natronlauge, filtriert und läßt erkalten. Scheidet sich auf diese Weise wasserfrei ab. Wird von NaOH-Lsg., welche 113.2 g NaOH im Lit. enthält, nicht verändert. CORMIMBOEUF. — Mit 1 Mol. H_2O erhielt TERREIL die Verb. aus Lsgg. von Sb_2O_3 in

sehr konz. wss. NaOH. Kristalle des rhombischen Systems. D. 5.05. Fast unl. in Wasser. TERREIL.

		TERREIL.
Na_2O	6.40	6.35
Sb_2O_3	89.88	90.40
H_2O	3.72	3.25
$NaSb_3O_5,H_2O$	100.00	100.00

c) $Na_2Sb_4O_7$. — Erhitzt man eine 33 %ige Natronlauge mit überschüss. Sb_2O_3 zum Sd., so scheidet sich das Salz aus dem Filtrat in rhombischen Tafeln aus. Wird von Natronlauge, die 188.6 g NaOH im Lit. enthält, nicht verändert. CORMIMBOEUF.

d) $Na_4Sb_6O_{11},H_2O$. — Scheidet sich aus einer in der Siedehitze mit Sb_2O_3 gesättigten, 33 %igen Natronlauge beim Erkalten aus. — Nadelförmige Kristalle des monoklinen Systems. Wird von Natronlauge, welche 94.3 g NaOH im Lit. enthält, nicht verändert. CORMIMBOEUF.

B. *Natriumhypoantimonat?* — Vgl. S. 783. Einer Schmelze von Sb_2O_4 mit Na_2CO_3 entzieht kochendes W. hauptsächlich $NaSbO_2$ neben wenig $NaSbO_3$, welches letztere den Rückstand bildet. MITSCHERLICH (*J. prakt. Chem.* **19**, (1840) 457); BERZELIUS (*Lehrb.* 5. Aufl. 2, 293).

C. *Natriumantimonate.* a) $Na_2H_2Sb_2O_7$ *mit* 5 *bzw.* 6 *Mol.* H_2O. (*Dinatriumpyroantimonat, saures Natriumpyroantimonat*). — Ueber die Gründe für die Auffassung als Pyroantimonat vgl. S. 694. — *Bildung und Darstellung.* — 1. Durch Fällen der Lsg. von $K_2H_2Sb_2O_7$ oder von $KSbO_3$ mit einem Na-Salze (vgl. S. 784 u. 786). Diese Rk. wurde von FRÉMY (*Compt. rend.* **16**, (1843) 187; *J. prakt. Chem.* **29**, (1843) 88) entdeckt; 1 T. Na-Salz, in 350 T. W. gelöst, gibt beim Schütteln noch diesen Nd.; ebenso eine Lsg., die neben 1 T. Na_2CO_3 100 T. K_2CO_3 enthält. Organische Salze müssen vor der Prüfung auf Na in Chloride, Sulfate oder Karbonate verwandelt werden, weil das Kaliumantimonat nach längerem Stehen mit organischen Salzen oft einen flockigen Nd. liefert. FRÉMY. Vgl. H. ROSE (*Anal. Chem.* 1, 12); FRESENIUS (*Qualitat. Anal.* 16. Aufl. S. 95); BEHRENS (*Z. anal. Chem.* **30**, (1891) 104). Eine auf diese Rk. gegründete quantitative Best. des Na in K-Salzen vgl. BEILSTEIN u. v. BLÄSE (*Bull. Acad. Pétersb. N. S.* **1**, 209; *C.-B.* **1890**, I, 350). — Zur *Darstellung* versetzt man eine der, wie S. 783 und 785 beschrieben, erhaltenen Lsgg. von K-Antimonat mit einer konz. Lsg. von NaCl oder Na-Acetat. FRÉMY (*J. prakt. Chem.* **34**, (1845) 300), HEFFTER (*Pogg.* **86**, (1852) 427), DEXTER (*Pogg.* **100**, (1857) 564), v. KNORRE u. OLSCHEWSKY (*Ber.* **18**, (1885) 2359), BEILSTEIN u. v. BLÄSE (*Bull. Acad. Pétersb. N. S.* **1**, 97, 201; *C.-B.* **1889**, 1, 803; **1890**, 1, 350), EBEL (*Inaug.-Dissert. Berlin,* **1890**). Man wäscht den Nd. durch Dekantieren, da das Waschwasser nach kurzer Zeit nicht mehr durch das Filter läuft. DEXTER. Beim Waschen mit 25 %igem A. geht das Salz etwas durch das Filter; man verhindert dies durch Zusatz von wenig Na-Acetat zum Alkohol. BEILSTEIN u. v. BLÄSE. — 2. Durch Oxydation von Lsgg. von Sb_2O_3 in h. wss. NaOH mit $K_2Cr_2O_7$, $K_3Fe(CN)_6$ oder H_2O_2; bei Anwendung von $KMnO_4$ erhält man ein mit MnO_2 verunreinigtes Salz. v. KNORRE u. OLSCHEWSKY. Vgl. auch S. 788. — 3. Durch Kochen von Lsgg. von Sb_2O_3 oder Sb_2S_3 in NaOH mit S neben Na_3SbS_4, MITSCHERLICH; UNGER (*Arch. Pharm.* [2] **147**, (1871) 197). — 4. Bei der Behandlung von Sb_2S_3 mit Na_2O_2, HAMPE (*Chem. Ztg.* **18**, (1894) 1899), oder einer Lsg. von Sb_2S_3 in wss. NaOH mit H_2O_2. Nach UNGER (*Arch. Pharm.* [2] **147**, (1871) 208) bildet sich $Na_2H_2Sb_2O_7$ auch wenn lediglich Natronlauge auf Sb_2S_3 einwirkt, wobei ein Teil desselben zu Sb_2S_2 (vgl. S. 699) reduziert wird; ebenso verhält sich Kalilauge. — MITSCHERLICH beobachtete die Ausscheidung des Salzes aus einer an der Luft stehenden, in der Hitze bereiteten Lsg. von Sb_2S_3 in Na_2CO_3. — 5. Bei der Einw. von NaOH auf Sb_2S_5 neben Na_3SbS_4. MITSCHERLICH (vgl. S. 720), HEFFTER. — Ueber weitere Bildungsweisen vgl. S. 788f.

Eigenschaften. — Kleine Kriställchen des tetragonalen Systems, meistens weißes, kristallinisches Pulver. Die Kristalle wachsen beim Verweilen in ihrer gesättigten Lösung. HEFFTER. Gut ausgebildete, ½ mm große Kristalle bilden sich auch

bei langsamer Diffusion der Lsgg. des Na-Salzes und des $KSbO_3$. HAUSHOFER (*Z. Kryst.* **4**, (1880) 49). — Tetragonal; a : c = 1 : 1.0079. Kombination von o {111} und c {001}. $(11\bar{1}):(11\bar{1})$ = *70°1'; $(11\bar{1}):(1\bar{1}1)$ = 70°48'. Häufig Zwillingsverwachsungen. Optisch einachsig. HAUSHOFER. Aus der wss., mit NaOH versetzten Lsg. auskristallisiert, bildet es tafelförmige, oft kurze, gerade abgestumpfte, tetragonale Prismen. MITSCHERLICH (*Pogg.* **49**, (1840) 410). G. ROSE (*Pogg.* **86**, (1852) 426) hatte von HEFFTER dargestellte Kristalle des Salzes für reguläre Oktaeder erklärt. Die mikrokristallinischen Ndd. weisen mannigfache, durch Zwillingsbildung, Zerrung, abnormes Wachstum entstandene Formen auf. Vgl. die Abbildungen bei HAUSHOFER, v. KNORRE u. OLSCHEWSKY (*Ber.* **18**, (1885) 2362), sowie die Beschreibung von BEHRENS (*Z. anal. Chem.* **30**, (1891) 164). Tetragonal; a : c = 1 : 1.0079. Kombination von o {111}, seltener mit c {001} und n {110}. $(111):(11\bar{1})$ = *70°1'; $(111):(1\bar{1}1)$ = 70°48'; (001):(111) = 54°59'. Häufig Zwillingsverwachsungen. HAUSHOFER (*Z. Kryst.* **4**, (1880) 49). — Aus W. umkristallisierbar. GMELIN, EBEL. — Enthält lufttrocken aus k. Lsg. gefällt 6 Mol. H_2O, aus sd. h. Lsg. gefällt 5 Mol. H_2O, besitzt nicht selten einen zwischen 5 und 6 Mol. liegenden W.-Gehalt. Vgl. unten die Analysen von FRÉMY, HEFFTER, EBEL. v. KNORRE u. OLSCHEWSKY. Das Salz mit 6 Mol. H_2O verliert bei 200° etwa 0.6 % H_2O, das mit 5 Mol. verliert bei dieser Temp. kein W. v. KNORRE u. OLSCHEWSKY. Enthält gleichviel H_2O, (23.5 %, entspr. 5 bis 6 Mol.), gleichgültig ob im Vakuum oder über H_2SO_4 oder bei 100° getrocknet. HEFFTER. Bei allmählich gesteigerter Temp. zeigen die beiden Salze folgende Gewichtsabnahmen in %:

	$Na_2H_2Sb_2O_7,6H_2O$	$Na_2H_2Sb_2O_7,5H_2O$		$Na_2H_2Sb_2O_7,6H_2O$	$Na_2H_2Sb_2O_7,5H_2O$
bei 100°	0.58	0.00	bei 210°	18.71	16.72
„ 125°	1.11	0.01	„ 225°	19.01	17.20
„ 150°	4.96	0.39	„ 250°	19.76	17.70
„ 165°	8.42	0.87	„ 280°	20.09	17.95
„ 175°	11.82	2.66	„ 350°	20.64	18.69
„ 185°	15.28	9,13	Glühtemp.	24.30	22.39
„ 200°	17.94	16.29			

Bei einer Temp. von 350° getrocknet entsprechen sie somit genau der Formel $Na_2H_2Sb_2O_7$; gef. 4.62 % H_2O; ber. 4.50 %. v. KNORRE u. OLSCHEWSKY. In Uebereinstimmung hiermit fand HEFFTER, daß das Salz bei 200° 17.5 %, bei 300° 20.5 % W. verliert. FRÉMY schreibt dagegen bereits dem bei 180 bis 200° getrockneten Salze die Zus. $Na_2H_2Sb_2O_7$ zu. — Das geglühte Salz braust infolge eines Gehalts an Na_2CO_3 beim Uebergießen mit SS. auf, HEFFTER; nach v. KNORRE u. OLSCHEWSKY ist dies nicht zutreffend.

Wl. in W., swl. in Alkohol. Es lösen bei 12.3°

1000 T. W.	1000 T. A. von 15.8 %	1000 T. A. von 25.6 %
0.31 T.	0.13 T.	0.07 T. $Na_2H_2Sb_2O_7,6H_2O$.

Von frisch gefälltem und gewaschenem Salz lösen 1000 T. A. von 25.5 % bei 18.1° 0.0956 T. BEILSTEIN u. v. BLÄSE. 1000 T. sd. W. lösen nicht ganz 3 T. des Salzes. HEFFTER, EBEL. In wss. NaOH von 2.5 bis 10 %, sowie in k., gesättigter Lsg. von Na_2CO_3 ist das Salz noch schwerer lösl. als in Wasser. BEILSTEIN u. v. BLÄSE, OTTO (*Ausmitt. der Gifte* 6. Aufl. S. 164), FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* **20**, (1881) 536), GARNIER (*J. Pharm. Chim.* [5] **28**, 97; *C.-B.* **1893**, II, 495). NH_3 und K-Salze wirken stärker lösend als Wasser.

1000 T. einer Lsg. von	164.0 K_2CO_3	48.0 KNO_3	60.0 KCl	40.0 KCl	27.0 KCl
in 250 ccm W. lösen:	5.14	1.32	1.45	0.79	0.63 T. $NaSbO_3$.

BEILSTEIN u. v. BLÄSE. Auch FRÉMY hatte bereits beobachtet, daß $NaSbO_3$ sich in einem großen Ueberschuß von K_2CO_3 etwas löst. — Eisessig löst gar nicht. BEILSTEIN u. v. BLÄSE. — Löst sich langsam in wss. Na_2S; aus der farblosen Lsg. fällen Säuren Sb_2S_5. UNGER, FEIT u. KUBIERSCHKY (*Ber.* **21**, (1888) 1662). — Vgl. über $Na_2H_2Sb_2O_7$ ferner das bei „Antimonate", S. 694 f., f

	ber. von v. Knorre u. Olschewsky.	v. Knorre u. Olschewsky nach 1) aus *kalter* Lsg. gefällt. lufttrocken	Frémy nach 1)	Hefftер. Nach 1)	Hefftер. Nach 5)	Ebel. Nach 1. zwischen 50 u. 80° gefällt.	
Na_2O	12.23	12.16— 12.61	12.0	12.59— 12.77	12.51	12.29	12.26
Sb_2O_5	62.96	62.97— 63.38	64.3	63.20— 63.81	63.61	63.48	63.86
$7H_2O$	24.81	24.32— 24.97	24.0	23.54— 23.71	23.88	23.71	23.75
$Na_2H_2Sb_2O_7,6H_2O$	100.00	99.45—100.96	100.3	99.33—100.29	100.00	99.48	99.87

Beilstein u. v. Bläse finden in einer nach 1) dargestellten luftrockenen Probe 24.44% H_2O.

	ber. von v. Knorre u. Olschewsky	v. Knorre u. Olschewsky aus sd. Lsg. gefällt lufttrocken.	Unger nach 3)
Na_2O	12.67	12.46	12.65
Sb_2O_5	65.26	65.26	64.74
$6H_2O$	22.07	22.28	22.51
$Na_2H_2Sb_2O_7,5H_2O$	100.00	100.00	99.90

b) *Sog. Natriumtriantimonat.* α) $2Na_2O,3Sb_2O_5,10H_2O$. — Neutralisiert man die Lsg. der freien Säure mit NaOH, bei Ggw. von Phenolphtalein, so tritt bei der Zus. dieser Verb. Neutralisation ein. Darst. vgl. S. 787. Delacroix.

		Delacroix. kristallisiert.	Delacroix. amorph.
Na_2O	9.82	10.14	10.24
Sb_2O_5	75.94	75.37	75.16
H_2O	14.24	14.49	14.60
$2Na_2O,3Sb_2O_5,10H_2O$	100.00	100.00	100.00

Verliert bei 100° 3 Mol. H_2O.

β) $Na_2O,3Sb_2O_5,11H_2O$. — Man versetzt die Lsg. der freien Säure mit einem Ueberschuß von Na_2SO_4, NaCl oder $NaNO_3$. Der ausfallende Nd. wird beim Auswaschen zersetzt, doch kann das Salz durch Ausfrieren aus der Lsg. gewonnen werden, wenn dieselbe zur Hälfte mit NaOH neutralisiert ist. Kristallinisches Pulver. Delacroix.

		Delacroix.
Na_2O	5.09	5.15
Sb_2O_5	78.68	78.81
H_2O	16.23	16.04
$Na_2O,3Sb_2O_5,11H_2O$	100.00	100.00

c) *Sog. Natriumtetraantimonat.* α) $Na_2O,2Sb_2O_5,9H_2O$. — Darstellung vgl. S. 696. Neutralisiert man die freie Säure genau mit NaOH, so erhält man das Salz nach der Ausfriermethode (a. a. O.) in Blättchen kristallisiert. Zersetzt sich in wss. Lsg. nach: $6(Na_2O,2Sb_2O_5) = 3(Na_2O,3Sb_2O_5) + 3(Na_2O,Sb_2O_5)$. Delacroix.

		Delacroix. kristallisiert	Delacroix. amorph
Na_2O	7.18	7.39	7.51
Sb_2O_5	74.06	73.42	73.14
H_2O	18.74	19.18	19.35
$Na_2O,2Sb_2O_5,9H_2O$	99.98	100.00	100.00

Verliert bei 100° 4 Mol. H_2O.

β) $Na_2O,2Sb_2O_5$; $Na_2O,4Sb_2O_5,20H_2O$. — 1. Durch Ausfrieren einer Lsg. von 1 Mol. Sb_2O_4 und 3 Mol. NaCl. — 2. Durch Ausfrieren einer Lsg. von 1 Mol. Sb_2O_5 und $^1/_2$ Mol. NaOH. — Kristallinisches Pulver. Delacroix.

		Delacroix. Nach 1)	Delacroix. Nach 2)
Na_2O	5.16	5.93	5.35
Sb_2O_5	79.86	77.72	78.52
H_2O	14.97	16.35	16.13
$Na_2O,2Sb_2O_5$; $Na_2O,4Sb_2O_5,20H_2O$	99.99	100.00	100.00

γ) $Na_2O,4Sb_2O_5$. — In festem Zustande nicht isoliert. Neutralisiert man die Lsg. der freien Säure mit NaOH bei Ggw. von Methylorange, so tritt etwa bei der Zus. dieses Salzes Neutralisation ein. Entsteht auch wahrscheinlich beim Zufügen einer überschüss. Lsg. von NaCl, $NaNO_3$ oder $NaSO_4$ zu der Lsg. der freien Säure, doch läßt sich der hierbei ausfallende Nd. nicht unzersetzt auswaschen. Delacroix.

d) *Andere Natriumantimonate.* — α) Der *flockige Nd.* von Natriumantimonat, welcher durch die, wie S. 786 beschrieben zu erhaltende Lsg. von Kaliumantimonat hervorgebracht wird, enthält Sb und Na im Verhältnis 1 : 1 und zeigt beim Trocknen ein dem $KSbO_3$ ähnliches Verhalten. Wahrscheinlich entspricht er dem gummiartigen K-Salz (S. 784); daselbst auch einiges über sein Verhalten. v. Knorre u. Olschewsky (*Ber.* **20**, (1887) 3045, Anmerkung).

β) Will man zum Zwecke des Weißfärbens von Glas, Emaille und Glasuren weißes, *amorphes Natriumantimonat* darstellen, so setzt man der sonst leicht mißfarbig werdenden und zusammensinternden Schmelze von Sb oder von Sb_2O_5 oder Schwefelantimon mit Salpeter und Alkali einen Fremdkörper wie Kochsalz oder Soda bei, welcher an der Rk. nicht teilnimmt. Hierdurch wird die Rk. verlangsamt, die Reduktion durch Feuerungsgase und das Zusammensintern verhindert. Rickmann (*D. R.-P.* 134774 (1901); *C.-B.* **1902**, II, 974).

Vor dem Lötrohr geben alle drei Oxyde des Sb mit Na_2CO_3 ein in der Hitze klares, farbloses, in der Kälte weißes Glas. Berzelius.

III. Antimon, Natrium und Schwefel. — *Uebersicht:* A. Natriumsulfantimonite, S. 819. — B. Natriumsulfantimonat, $Na_3SbS_4,9H_2O$, S. 821. — C. Natriumthiosulfat-Natriumsulfantimonat, $Na_2S_2O_3,Na_3SbS_4,20H_2O$, S. 823. — D. Natriumsulfat-Antimonsulfat, Na_2SO_4, $Sb_2(SO_4)_3$, S. 823.

A. *Natriumsulfantimonite.* — Allgemeines vgl. S. 714 ff.; vgl. ferner „Kermes“, S. 711 und „Kaliumsulfantimonite“, S. 788 f. — *Thermochemisches.* — Die bei der Einw. von Na_2S auf $SbCl_3$ auftretenden Wärmemengen schwanken für $SbCl_3 + 3Na_2S$ (gelöst) $= Na_3SbS_3 + 3NaCl$ zwischen 62 und 69 Kal., je nach der Konz. des Na_2S. Der größere Teil dieser Wärme wird schon bei Zusatz von 2 Mol. Na_2S (B. von $NaSbS_2$) frei, während das dritte Mol., durch dessen Zusatz erst vollständige Lsg. erfolgt, nur noch 2.26 Kal. entw. Ueber die bei der Zers. von Na_3SbS_3 mit HCl freiwerdende Wärmemenge vgl. S. 705, Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [6] **10**, (1887) 134).

a) $Na_3SbS_3,9H_2O$. (*Natriumorthosulfantimonit*). — Eine Lsg. von 1 Mol. Sb_2S_3 in 3 Mol. Na_2S wird in einer H-Atmosphäre konzentriert, gleichfalls in H filtriert und abgekühlt. — Kristallnadeln, polarisiertes Licht stark ablenkend. Verliert im H-Strom erst oberhalb 150° alles W. und gibt ein rotes Pulver; unter vermindertem Druck über konz. H_2SO_4 hält es gleichfalls W. zurück und oxydiert sich teilweise. Auch die Lsg. ist sehr leicht oxydabel und scheidet an der Luft Tetraeder von Sulfantimonat aus; konzentriert man dann die Mutterlauge in der Wärme oder Kälte, so kristallisiert $Na_6Sb_4S_9$. Pouget (*Compt. rend.* **126**, (1898) 1144). Die Lsg. gibt mit Säuren Sb_2S_3, mit Schwefelwasserstoff $NaHSb_2S_7,2H_2O$.

		Pouget.		
Na	15.44	15.97		
Sb	26.84	26.99	27.16	27.00
S	21.48		21.90	22.24
H_2O	36.24			
$Na_3SbS_3,9H_2O$	100.00			

b) $Na_6Sb_4S_9$. — Bildung vgl. a). Auch beim Verdampfen einer Lsg. von Na_3SbS_3 an der Luft neben Na_3SbS_4. Pouget.

		Pouget.	
Na	15.23		
Sb	52.98	53.25	53.04
S	31.79	31.20	31.10
$Na_6Sb_4S_9$	100.00		

c) $NaSbS_2$. (*Natriummetasulfantimonit*). — 1. Wird erhalten wie das analoge K-Salz (vgl. S. 788). Pouget. — 2. Fügt man zu einer Lsg. von Sb_2S_3 in überschüssigem Na_2S Alkohol, so scheidet sich ein helles Salz und eine teerartige Substanz aus; entfernt man aus diesen beiden das

überschüssige Na_2S durch Waschen mit A. und löst den Rückstand in W., so scheidet sich beim Verdampfen im Wasserbade zuerst ein dunkelbrauner Körper, $NaSbS_2$, und dann Na_3SbS_4 in hellgelben Tetraedern aus (vgl. hierüber Na_3SbS_4). UNGER (*Arch. Pharm.* [2] **148**, (1871) 2). — Nach 1) schwarzes Pulver, nicht kristallisiert; unl., unveränderlich durch H_2O. Nach 2) dunkelbraunes, amorphes, nicht hygroskopisches Pulver.

	ber. POUGET.	UNGER.	POUGET.
Na	11.11	11.21	11.35
Sb	57.97	59.14	57.60
S	30.91	30.80	31.60
$NaSbS_2$	99.99	101.15	100.55

d) $Na_2Sb_4S_7,2H_2O$. — 1. Man verdunstet im Vakuum eine verd. Lsg. von 1 Mol. Sb_2S_3 in 2 Mol. Na_2S. Neben tetraedrischen Sulfantimonatkristallen, entstanden durch teilweise Oxydation, erhält man kleine, rote Kristalle, die durch Schlämmen leicht zu reinigen sind. POUGET (*Compt. rend.* **126**, (1898) 1144). — 2. In einer h. Lsg. von Na_2S löst sich etwas mehr Sb_2S_3, als der Formel $Na_2Sb_4S_7$ entspricht. Beim Erkalten fällt das Salz als kastanienbrauner, gelatinöser Nd. aus, während die dunkelbraune Mutterlauge $Na_4Sb_2S_5$ enthält. POUGET (*Ann. Chim. Phys.* [7] **18**, (1899) 524). — 3. Durch Zersetzen einer Lsg. von 1 Mol. Sb_2S_3 in 2 Mol. Na_2S mit viel W. als gelatinöser, roter Nd. POUGET.

		POUGET. Nach 1)	POUGET. Nach 2)	POUGET. Nach 3)
Na	5.85	5.87	5.69	5.69
Sb	61.07	61.50	61.13	61.10
S	28.50	28.58	27.72	27.72
H_2O	4.58	3.98		
$Na_2Sb_4S_7,2H_2O$	100.00	99.93		

e) $NaHSb_4S_7,2H_2O$. — Durch Einleiten von H_2S in die Lsg. von Na_3SbS_3. Roter Nd. POUGET.

	berechnet.	POUGET. gefunden.
Na	3.01	2.86
Sb	62.82	62.69
S	29.32	
H_2O	4.71	5.35

f) *Andere Sulfantimonite.* — *α*) 1 Mol. Sb_2S_3 mit 9 Mol. Na_2S und $^1/_5$ bis $^1/_4$ At. Sb bei gelinder Hitze zusammengeschmolzen, liefert eine leberbraune Masse. Erhitzt man die Schmelze bis zur Glühhitze und behandelt sie nach dem Erkalten mit W., so erhält man aus der dabei entstehenden Lsg. beim Verdampfen wasserhelle, sternförmig vereinigte Prismen, welche aus 34 % Na_2S, 25 % Sb_2S_3 und 41 % H_2O bestehen, an der Luft zerfließen und sich in HCl vollständig lösen. KOHL (*N. Br. Arch.* **17**, 263). Die Verb. enthält wahrscheinlich Sulfantimonat, vgl. 5. Aufl. d. B., Bd. 2, S. 786f. — *β*) Schmilzt man 15 T. Sb_2S_3 mit 10 T. entwässertem Na_2SO_4 im verschlossenen Kohletiegel bei Weißglühhitze, so erhält man, neben wenig reduziertem Sb, 17 T. einer rotbraunen, nicht metallglänzenden, dichten M. von glänzendem Bruch; diese zerfließt an der Luft und liefert mit sd. W. unter Abscheidung von Sb_2S_3 eine braune Lsg. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 22, (1823) 239; **25**, (1824) 379). — *γ*) Aus einer in der Wärme bereiteten Lsg. von 1 Mol. Sb_2S_3 in 9 Mol. wss. Na_2S scheidet sich beim Erkalten kein Sb_2S_3 aus. KOHL. Nach BERZELIUS und nach UNGER (*Arch. Pharm.* [2] **148**, (1871) 8) bedarf 1 Mol. Sb_2S_3 zur Lsg. 2.3 Mol. Na_2S. — Die Lösungswärme vgl. S. 705. — Erwärmt man Sb_2S_3 mit einer geringen Menge sehr konz. Na_2S-Lsg. so bildet sich ein kupferfarbiger Körper und das Filtrat liefert beim Verdunsten einen braunen Rückstand, aus dessen fast farbloser Lsg. in Na_2S sich Na_3SbS_4 ausscheidet. Der kupferfarbige Körper besteht im wesentlichen aus einem wasserhaltigen Sb_2S_3. UNGER (*Arch. Pharm.* [2] **147**, (1871) 203). — Antimonit wird bei längerem Erwärmen im geschlossenen Rohr auf 80° mit einer verd. Lsg. von Na_2S vollständig gelöst. DÖLTER (*Monatsh.* **11**, (1890) 150).

Natriumsulfantimonitlsgg. dienen zur elektrolytischen Abscheidung des Antimons. CLASSEN (*Analyse durch Elektrolyse*, 3. Aufl. S. 98; *Ber.* 27, (1894) 2074); NEUMANN (*Z. Elektrochem.* **1895/6**, 269, vgl. auch S. 649).

B. *Natriumsulfantimonat.* $Na_3SbS_4,9H_2O$. — 1821 von SCHLIPPE entdeckt, daher *Schlippe'sches Salz.* — Allgemeines vgl. S. 720f. — a) *Bildung und Darstellung.* — 1. Man schmilzt 4 T. graues Sb_2S_3 mit 8 T. entwäss. Na_2SO_4 und 2 T. Kohle, kocht die erkaltete Schmelze unter Zusatz von 1 T. S mit W., filtriert und läßt kristallisieren; man erhält 9 T. Kristalle. SCHLIPPE (*Schw.* **33**, (1821) 320). Während des Schmelzens scheidet sich viel metallisches Sb ab infolge Uebergangs des Sulfantimonits in Sulfantimonat (vgl. hierüber S. 715). DUFLOS (*Br. Arch.* **31**, 94). — Oder man glüht 24 T. entwässertes Na_2SO_4 mit 4 T. Kohle, bis das Aufschäumen aufhört, und kocht die erkaltete M. mit der sechsfachen Menge W. und 18 T. Sb_2S_3 sowie 3 T. S eine halbe Stunde lang, filtriert und läßt kristallisieren; auf diese Weise erhält man 36 T. Na_3SbS_4. Die Mutterlauge enthält $Na_2S_2O_3$. DUFLOS. — Weitere Schmelzmethoden: F. C. BUCHHOLZ (*Br. Arch.* **33**, 1; JAHN (*N. Br. Arch.* 22, 43). — 2. Man kocht geschlämmtes Sb_2S_3, S, Na_2CO_3 und $Ca(OH)_2$ mit W. zwei Stunden lang, filtriert und läßt kristallisieren. MITSCHERLICH (*Pogg.* **49**, (1840) 413); FREDERKING (*N. Br. Arch.* **28**, 64); LIEBIG (*Handwörterb.* **1**, 433). Die von diesen Autoren angegebenen Mengenverhältnisse sind verschieden:

	Nach MITSCHERLICH.	Nach FREDERKING.	Nach LIEBIG.
Graues Sb_2S_3, geschlämmt	72	9	11
Schwefel	13	3	1
Na_2CO_3, wasserfrei	48	6.4	4.7
Gebrannter Kalk	52	5	5
Wasser	—	85	20

Nach RAMMELSBERG (*Pogg.* **52**, (1841) 206) liefern die Methoden von MITSCHERLICH und LIEBIG gute Ausbeuten. Nach LIEBIG kann man das Gemenge auch bei gewöhnlicher Temp. in einer verschlossenen Flasche unter Umschütteln 24 Stunden stehen lassen. — 3. Man sättigt eine Lsg. von Natriumsulfantimonit mit Sb_2S_3 und Schwefel. LIEBIG. Oder man schmilzt Sb_2S_3 mit der für Sb_2S_5 ber. Menge S und löst die erhaltene M. in Na_2S-Lsg. 1 : 7.5. PRUNIER (*J. Pharm. Chim.* [6] **3**, 289; *C.-B.* **1896**, I, 886). — 4. Durch Oxydation einer Sulfantimonitlsg. beim Verdampfen infolge des Zutritts der Luft. POUGET (*Ann. Chim. Phys.* [7] **18**, (1899) 524). — Auch aus unreinen Sulfantimonitlsgg. So erhielt PAGENSTECHER (*Repert.* **14**, 112) aus der wss. Lsg. einer Schmelze von 2 T. Sb_2S_3 mit 4 T. entwässertem Na_2SO_4 und 1 T. Kohle das Salz durch Zusatz von A.; ferner KOHL aus der Lsg. einer bei mäßiger Hitze dargestellten Schmelze von 1 Mol. Sb_2S_3 mit 9 Mol. Na_2S und $^1/_4$ At. Sb, oder aus der durch Kochen dieser Körper in demselben Verhältnis mit W. entstehenden Fl. (gef. 44.4 % Sb_2S_5, 20.9 % Na_2S, 34.7 % H_2O; ber. für $Na_3SbS_4,9H_2O$: 41.73 % Sb_2S_5, 24.46 % Na_2S, 33.81 % H_2O) und KIRCHNER (*Ann.* **31**, (1839) 341) aus der durch Kochen einer Lsg. von 2 T. Na_2S mit etwas gepulvertem Sb und hierauf mit 1 T. amorphem Sb_2S_3 sich bildenden Fl. (gef. 41.54 % Sb_2S_5, 23.60 % Na_2S, 35.18 % H_2O); endlich beobachtete UNGER (*Arch. Pharm.* [2] **147**, (1871) 192 u. **148**, (1871) 1) regelmäßig die B. des Salzes bei der Behandlung von Sb_2S_3 mit Lsg. von Na_2S oder auch mit wss. NaOH — in letzterem Falle entsteht gleichzeitig Antimonat — sei es, daß das Sb_2S_3 oder das Na_2S im Ueberschuß waren. Ob diese B. auf die Einw. des O der Luft zurückzuführen ist, oder ob, wie UNGER annimmt, eine teilweise Reduktion des Sb_2S_3 zu Sb_2S_2 (vgl. S. 699) stattfindet, welches letztere indessen, da SS. aus der Lsg. stets Sb_2S_3 fällen (allerdings von anderer Farbe als gewöhnlich, vgl. S. 704), unter Mitwirkung des O der Luft zu Sb_2S_3 oxydiert werden muß, ist noch unentschieden, das erstere ist jedoch wahrscheinlicher. — Sulfantimonitlsgg. zeigen große Absorptionsfähigkeit für Sauerstoff: 1 ccm einer Lsg. von 3 Mol. Sb_2S_3 in 7 Mol. Na_2S absorbiert im Laufe einer halben Stunde 1 ccm, im Laufe von 3 Stunden 1.9 ccm Sauerstoff. UNGER. — 5. Schließlich bildet sich das Salz auch bei längerem Erwärmen von feingepulvertem Sb mit einer konz. Lsg. von Na_2S bei Luftzutritt auf 60 bis 80°; bei Luftabschluß entsteht es nicht. UNGER. — Die auf die eine oder andere Weise erhaltenen Kristalle werden mit k. W. gewaschen und zwischen Filtrierpapier getrocknet.

b) *Physikalische Eigenschaften.* — Blaßgelbe, fast farblose, reguläre Kristalle; hemiedrisch. Vorwiegend Tetraeder, deren Ecken durch die Flächen des Gegentetraeders abgestumpft sind; im ersteren Falle ist die Zuspitzung auf die Flächen, im letzteren auf die Kanten des herrschenden Tetraeders aufgesetzt. RAMMELSBERG (*Pogg.* **52**, (1841) 206; *Krystallogr. Chemie* **1881**, 1, 607). MARBACH (*Pogg.* **99**, (1856) 460). Zeigt Zirkularpolarisation, und zwar drehen diejenigen Kristalle rechts, bei denen ein rechts

gestelltes Tetraeder mit einem rechten Pyritoeder kombiniert ist, und diejenigen links, bei denen die eine der beiden Hemiedrien eine linke, die andere eine rechte ist. Wss. Lsgg. des Salzes, sowie das in seinem Kristallwasser geschmolzene Salz drehen die Ebene des polarisierten Lichtes nicht. MARBACH. D. von $Na_3SbS_4.9H_2O$ 1.806, SCHRÖDER (*Dichtigkeitsmess., Heidelberg* 1873); SORET (*Arch. phys. nat.* [3] **16**, 468; *J. B.* **1886**, 373); diesen Wert zeigten sehr reine Kristalle, während weniger durchsichtige 1.830 ergaben; das Mittel aus einer Reihe von Best. war 1.839. SORET. — Schmeckt bitterlich alkalisch und metallisch. — Verwittert an der Luft; über H_2SO_4 verliert es etwas mehr als $^2/_3$ seines W.-Gehaltes. UNGER. — Schmilzt beim Erhitzen an der Luft in dem Kristallw.; nach dessen Verflüchtigung bleibt eine grauweiße M. zurück, welche an der Luft zu einem voluminösen Pulver zerfällt, erhitzt man sie bei Luftabschluß stärker, so schmilzt sie ohne Zers. zu einer leberbraunen M., die in W. unter Abscheidung von einer kleinen Menge Sb_2S_3 lösl. ist. RAMMELSBERG. Bei Erhitzen im Rohr im Vakuum auf die Schmelztemp. des böhmischen Glases verliert es nur sehr wenig Schwefel. POUGET. Beim Erhitzen an der Luft verliert es W., wird schnell rot und dann schwarz, worauf der S verbrennt; als Rückstand bleibt eine weiße Masse. SCHLIPPE. — Beim Liegen an der Luft überziehen sich die Kristalle infolge Einw. des CO_2 mit einer braunen Schicht von Sb_2S_5. — Beim Glühen im H-Strom verliert es nur das W., keinen Schwefel. H. ROSE. — Löst sich in 2.9 T. W. von 15°. RAMMELSBERG, in 4 T. k., 1 T. h. Wasser. DUFLOS. Unl. in A., auch wenn er ziemlich verd. ist. RAMMELSBERG.

c) *Chemisches Verhalten.* — Die wss. Lsg. trübt sich an der Luft durch die Einw. des CO_2 schon nach kurzer Zeit unter Abscheidung eines rotbraunen Pulvers und B. von Na_2CO_3 und $Na_2S_2O_3$; die Zers. geht jedoch ziemlich langsam vor sich, da auch Lsgg. kleiner Mengen von Na_3SbS_4 noch nach Monaten unzers. Salz enthalten; aus einer mehrere Monate der Luft ausgesetzten Lsg. kristallisiert schließlich Na_2CO_3 aus. Der dunkel rotbraune Nd. scheint durch Auswaschen mit W., wobei er heller wird, verändert zu werden; er besteht zu etwa 90% aus Sb_2S_3 und zu etwa 10% aus $Na_3SbS_4.9H_2O$ (gef. 66.39% Sb, 30.11% S, 1.94% Na, Verlust (H_2O) 1.56%). — In CO_2-freier Luft findet keine Zers. der Lsg. statt; auch beim Durchleiten von solcher durch die Lsg. wird keine Trübung hervorgerufen. RAMMELSBERG. Nach LIEBIG (*Ann.* **7**, (1833) 13) scheidet sich aus einer konz., der Luft ausgesetzten Lsg. körniges Sb_2S_5 ab und es bildet sich $Na_2S_2O_3$; aus verd. Lsg. kristallisiert nach einiger Zeit $NaSbO_3$. — Ammoniakal. H_2O_2 führt in $NaSbO_3$ über. (Vgl. S. 694.) RASCHIG (*Ber.* **18**, (1885) 2745). — Durch Kochen seiner wss. Lsg. mit S zers. sich das Salz völlig unter Abscheidung eines kermesartigen Pulvers. GMELIN. — Säuren, auch schwache, wie CO_2, fällen aus der Lsg. Sb_2S_5. Leitet man CO_2 durch die Lsg. des Salzes, so wird nur der größere Teil des Sb_2S_5 gefällt; befreit man jedoch das Filtrat, das durch CO_2 nur schwach getrübt wird, durch Kochen von dem darin gelösten H_2S, so wird durch erneutes Einleiten von CO_2 der Rest des Sulfids gefällt. H. ROSE. — Zerfällt beim Erhitzen mit KNO_2 in wss. Lsg. gänzlich in Sb_2S_5 und Na_2S. PAVEL (*Ber.* **15**, (1882) 2603). — Vgl. auch bei Eisen und Antimon, Bd. IV, 2. — Die wss. Lsg. nimmt beim Kochen Sb_2O_3 auf; beim Erkalten dieser Lsg. scheidet sich ein grauer Nd. aus, welcher aus 30.5% Sb_2O_3 und 69.5% Sb_2S_3 besteht; hat man überschüss. Sb_2O_3 angewendet, so fällt außerdem kristallinisches $Na_2H_2Sb_2O_7$ nieder. Auch graues Sb_2S_3 wird in der Siedehitze gelöst, worauf es sich beim Erkalten amorph wieder ausscheidet. DUFLOS. Sb_2S_5 wird nicht gelöst. RAMMELSBERG. — Ueber den in der Lsg. des Salzes durch Kaliumantimonyltartrat hervorgebrachten Nd., vgl. S. 723. — Die wss. Lsg. dient zur Abscheidung des Sb auf elektrolytischem Wege. CLASSEN (*Ber.* **19**, (1886) 323), VORTMANN (*Ber.* **24**, (1891) 2762), ferner S. 649. — Gibt in wss. Lsg. mit mehreren Alkaloidsalzen Niederschläge. PALM (*Z. anal. Chem.* **22**, (1883) 224). —

Ueber das Verhalten der wss. Lsg. gegen Metallsalze vgl. RAMMELSBERG a. a. O. und bei den einzelnen Metallen.

	ber. von POUGET.	SCHLIPPE.	RAMMELSBERG.	UNGER.	POUGET.
3Na	14.38	14.26	14.37	14.51	14.75
Sb	25.06	25.00	25.34	25.18	25.05
4S	26.75	26.63	26.94	26.92	27.86
$9H_2O$	33.81	34.03	33.35	33.39	34.60
$Na_3SbS_4,9H_2O$	100.00	99.92	100.00	100.00	101.26

Die Zus. des Salzes wurde von RAMMELSBERG festgestellt und von UNGER bestätigt; bei einer späteren Analyse hatte SCHLIPPE (*C.-B.* **1838**, 19) bereits dieses Verhältnis zwischen Na und Sb gefunden, aber dem Salz 10 Mol. H_2O zugeschrieben. DUFLOS gab ihm die Formel $Na_4Sb_2S_7,8H_2O$, LIEBIG die Formel $NaSbS_3,6H_2O$. — Vgl. auch RAMMELSBERG (*Ges. Abhandlungen* (1888) 167).

C. *Natriumthiosulfat-Natriumsulfantimonat.* $Na_2S_2O_3,Na_3SbS_4,20H_2O$. — Scheidet sich aus Mutterlaugen von $Na_3SbS_4,9H_2O$ aus, welche viel $Na_2S_2O_3$ enthalten. — Große, schwach grünlichgelbe, ziemlich spitze Pyramiden, wahrscheinlich dem rhombischen System angehörend. Schmilzt beim Erwärmen in seinem Kristallwasser. Verwittert langsam; verliert sein W. über H_2SO_4 nur teilweise; der Rest verflüchtigt sich bei 100°. Wird an der Luft allmählich undurchsichtig und braun. Löst sich in W.; beim Konz. der Lsg. scheiden sich aber die Komponenten getrennt aus und zwar zuerst Na_3SbS_4, dann $Na_2S_2O_3$. UNGER (*Arch. Pharm.* [2] **147**, (1871) 214).

	berechnet.	UNGER. gefunden.
Na (gesamt)	13.77	14.38
Na (an S gebunden)	8.26	8.08
Sb_2S_5	23.95	24.08
S (gesamt)	23.00	24.97
H_2O	43.12	43.72

D. *Natriumsulfat-Antimonsulfat.* $Na_2SO_4,Sb_2(SO_4)_3$. — Wird ganz analog dem entsprechenden K-Salz (S. 790) gewonnen, nach GUTMANN unter Anwendung von 5 g Na_2SO_4, 20 g konz. H_2SO_4 und 10 g Sb_2O_3; nach METZL auch bei Ueberschuß von Na_2SO_4 ebenso rein erhältlich. Zur Darst. eines reinen Prod. ist Waschen mit Xylol unerläßlich. METZL. Kristallisiert aus der h. Lsg. in H_2SO_4 in schönen, langen, seideglänzenden Nadeln, METZL; in sehr kleinen, schuppigen Kristallen, GUTMANN. Von W. leichter zersetzlich wie das K-Salz, GUTMANN; zersetzt sich mit W. und absol. A. wie ein Gemisch der Komponenten. METZL. D.[4] 3.2298. METZL.

		GUTMANN. (Mittel.)			METZL. (Mittel) a)	b)
Na	6.86	6.8	Na_2O	9.26	9.04	
Sb	35.53	35.3	Sb_2O_3	42.96	42.71	42.70
SO_4	57.61	57.5	SO_3	47.77	48.01	48.06
$Na_2SO_4,Sb_2(SO_4)_3$	100.00	99.6		99.99	99.76	

a) unter Anwendung eines nur geringen Ueberschusses von Na_2SO_4, b) bei größerem Ueberschuß von Na_2SO_4.

IV. Antimon, Natrium und Selen. A. *Natriumselenantimonite.* a) $Na_3SbSe_3,9H_2O$. — Beim Eindampfen einer Lsg. von 1 Mol. Sb_2Se_3 in 3 Mol. Na_2Se in einer H-Atmosphäre kristallisiert zuerst aus der rot gewordenen Fl. infolge unvermeidlicher Oxydation $Na_3SbSe_4,9H_2O$, darauf $Na_3SbSe_3,9H_2O$. Gelbe Nadeln, unter Verlust von W. und Schwarzwerden äußerst veränderlich; viel oxydabler als die analoge K-Verb. (vgl. S. 791). POUGET (*Ann. Chim. Phys.* [7] 18, (1899) 561).

	berechnet.	POUGET. gefunden.
Na	16.19	16.40
Sb	28.17	28.59
H_2O	25.26	26.22

b) $Na_2Sb_4Se_7$. — Beim Abkühlen einer heiß gesättigten Lsg. von Sb_2Se_3 in Na_2Se. Gelatinös, kastanienbraun. POUGET.

B. *Natriumselenantimonat.* $Na_3SbSe_4,9H_2O$. — Man schmilzt 1 Mol. Sb_2Se_3 mit 1.5 Mol. Se, 3 Mol. Na_2CO_3 und Kohle bei mäßiger Hitze zusammen, nimmt die erkaltete Schmelze mit ausgekochtem W. auf und löst in der so erhaltenen Fl. noch 1 Mol. Se; die klar abgesetzte Lsg. wird verdampft und das Salz entweder durch Ueberschichten mit A. zur allmählichen Kristallisation gebracht oder durch Vermischen damit gefällt. — Die größeren Kristalle sind durchsichtig orangegelb, die kleineren mitunter farblos. Isomorph mit $Na_3SbS_4,9H_2O$, zeigt dieselben Kombinationen wie dieses. Schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen in seinem Kristallw., bei weiterem Erhitzen wird die M. braun, dann grau und zerfällt schließlich unter Abgabe von Se zu einem voluminösen Pulver. Verliert schon bei schwachem Erhitzen in einem getrockneten Luftstrom neben H_2O auch Se. Ist gegen den O der Luft wesentlich empfindlicher als $Na_3SbS_4,9H_2O$; färbt sich an der Luft rasch hyazinthrot, wird dann undurchsichtig und bedeckt sich schließlich mit einem grauen, kristallinischen Pulver; noch rascher zers. sich das Kristallpulver. — Löst sich in ungefähr 2 T. W. von 12°. Ist unl. in A. Aus der verd. wss. Lsg. scheidet sich bei Luftabschluß nach einiger Zeit ein graues, blätteriges Pulver aus, während in der Fl. Na_2SeO_3 gebildet wird. SS. fällen aus der wss. Lsg. Sb_2Se_5, wie es scheint, nicht vollständig. Bleiacetat, $CuSO_4$, $FeSO_4$, $NiSO_4$, $CoSO_4$ fällen schwarz, $HgCl_2$ und Mercuroacetat braunschwarz, $ZnSO_4$ fällt rötlich, $CdCl_2$ rotbraun, $MnSO_4$ braun. Der durch $AgNO_3$ hervorgebrachte Nd. enthielt 50.05% Ag; ber. für Ag_3SbSe_4: 42.61% Ag. HOFACKER (*Ann.* **107**, (1858) 6).

		HOFACKER.
Na	10.3	10.5
Sb	17.8	17.7
Se	47.6	46.0
H_2O	24.3	25.8
$Na_3SbSe_4,9H_2O$	100.0	100.0

C. *Natriumsulfoselenantimonit.* $Na_3SbS_{1.5}Se_{1.5},9H_2O$. — Aus der Mutterlauge von $Na_3SbS_{1.5}Se_{2.5},9H_2O$ (D, a). Gelbe Kristallnadeln, sehr veränderlich. POUGET.

	berechnet.	POUGET. gefunden.
Na	13.33	14.16
Sb	23.19	23.30
S	9.27	9.45
H_2O	31.30	30.79

D. *Natriumsulfoselenantimonate.* a) $Na_3SbS_{1.5}Se_{2.5},9H_2O$. — Man kocht eine Mischung von 2 At. Sb, 3 At. Se und 3 Mol. Na_2Se im H-Strome und verdunstet die entstehende Lsg. im Vakuum. Gelbe, tetraedrische Kristalle, stark lichtbrechend, von gleicher Kristallform wie $Na_3SbS_4,9H_2O$. POUGET (*Ann. Chim. Phys.* [7] **18**, (1899) 564).

	berechnet.	POUGET. gefunden.
Na	11.57	12.67
Sb	20.12	19.67
S	8.05	8.05
H_2O	27.15	27.12

b) $Na_3SbS_3Se,9H_2O$. — Scheidet sich auf Zusatz von A. aus einer in der Hitze bereiteten Lsg. von 1 At. Se in 1 Mol. Na_3SbS_3 aus. Ist isomorph mit Na_3SbS_4 und Na_3SbSe_4. Gelb; wird an der Luft braun, aber weniger rasch als Na_3SbSe_4. Verliert bei 100° im Luftstrome getrocknet

das gesamte W., aber kein Se. SS. fällen aus seiner Lsg. $Sb_2S_3Se_2$ (vgl. S. 730). HOFACKER.

	HOFACKER. Gefunden.
Na_2S	22.3
$Sb_2S_3Se_2$	46.1
H_2O	30.9
$Na_3SbS_3Se,9H_2O$	99.3

Keine Berechnung im Original.

V. Antimon, Natrium und Halogene. A. *Natriumfluorid-Antimontrifluoride.* a) $NaFl,4SbFl_3$. — Wie das NH_4-Salz (vgl. S. 732 und 735) v. RAAD u. HAUSER.

b) $NaFl,SbFl_3$. — Darst. nach FRÖHLICH vgl. S. 732. 100 T. k. W. lösen 93 T., 100 T. h. W. 166 T. des Salzes. Die Lsg. reagiert schwach sauer. G. STEIN (*Oesterr. Z. f. Wollindustrie* **1887**, 698; *Wagners Jahresber.* **1887**, 1160).

c) $3NaFl,SbFl_3$. — Man fügt zu einer Lsg. von Sb_2O_3 in überschüss. HFl die für die Formel ber. Menge NaFl hinzu und verdunstet. Sehr kleine, stark glänzende Kriställchen, u. Mk. rhombische Prismen mit gerade aufgesetzter Pyramide, zuweilen auch außerdem mit Domenflächen; neben den Kristallen scheidet sich das gleiche Salz auch als körniges Pulver aus. — Sintert bei höherer Temp. zusammen und erleidet dabei auch im geschlossenen Gefäß Zers.; beim Glühen im offenen Tiegel verliert es etwa die Häfte seines Gewichtes. — Löst sich in 14 T. W. von gewöhnl. Temp., in etwas mehr als 4 T. sd. W. Die Lsg. reagiert sauer. H_2SO_4 zers. langsam. FLÜCKIGER (*Pogg.* **87**, (1852) 260). Vgl. auch S. 732.

			FLÜCKIGER.	
3Na	69.6	22.39	22.84	22.94
6Fl	112.2	36.11	38.40	
Sb	129.0	41.50		
$3NaFl,SbFl_3$	310.8	100.00		

B. *Natriumfluorid-Antimonpentafluorid.* $NaFl,SbFl_5$. — Scheidet sich aus der Lsg. von C) in HFl beim Verdampfen aus. — Anscheinend würfelförmige Kristalle, welche aber doppelbrechend sind. Zerfließt an feuchter Luft ziemlich leicht unter Abgabe von HFl; aus der hierbei entstehenden Lsg. kristallisiert C). Läßt sich trocken aufbewahren. MARIGNAC (*Ann.* **145**, (1868) 245), vgl. S. 733.

			MARIGNAC.	
Na	23	8.88	9.36	
Sb	122	47.10	46.81	47.85
6Fl	114	44.02	41.26	
$NaFl,SbFl_5$	259	100.00	97.43	

C. *Natriumfluorid-Antimonoxyfluorid.* $NaFl,SbOFl_3,H_2O$. — Scheidet sich aus einer mit Na_2CO_3 versetzten Lsg. von Antimonsäure in überschüss. HFl beim Konz. aus. — Ziemlich kleine, hexagonale Prismen, welche entweder durch ein sehr spitzes Rhomboeder, oder durch eine sechsflächige Pyramide begrenzt sind. Zerfließlich. Kristallisiert aus der wss. Lsg. wieder unverändert. Aus der Lsg. in HFl erhält man die Verb. B). MARIGNAC.

			MARIGNAC.
Na	23	9.02	9.07
Sb	122	47.84	47.29
O	16	6.28	
4Fl	76	29.80	30.42
H_2O	18	7.06	7.00
$NaFl,SbOFl_3,H_2O$	255	100.00	

D. *Natriumsulfat-Antimontrifluorid.* $Na_2SO_4,SbFl_3$. — Kleine Prismen. Vgl. S. 732. DE HAËN.

E. *Natriumchlorid-Antimontrichlorid.* $NaCl,SbCl_3$. — Kristallisiert in Blättern. POGGIALE (*Compt. rend.* **20**, (1845) 1180; *Ann.* **56**, (1845) 244). Aus einer Lsg. von $SbCl_3$ in NaCl-Lsg. scheiden sich beim Verdunsten große Kristalle aus. LIEBIG (*Handwörterb.* **1**, 423). Vgl. S. 743.

F. *Natriumchlorid-Antimontrifluorid.* $NaCl,SbFl_3$. — Vgl. S. 732. In W. ll. Nadeln. DE HAËN.

G. *Natriumjodid-Antimontrijodid.* $3NaJ,2SbJ_3,12H_2O$. — Kristallisiert aus einer in der Wärme bereiteten Lsg. von SbJ_3 in einer gesättigten Lsg. von NaJ beim Verdunsten bei mittlerer Temp. — Hell orangerote, rechtwinklig vierseitige Prismen mit vierflächiger, auf die Kanten aufgesetzter Zuspitzung. Verliert bei 100° sämtliches W. und ist wasserfrei orange gefärbt. Vgl. S. 765. SCHÄFFER (*Pogg.* **109**, (1860) 612).

			SCHÄFFER.
3Na	69	4.13	3.83
2Sb	240.6	14.42	13.61
9J	1143	68.50	68.28
$12H_2O$	216	12.95	13.24
$3NaJ,2SbJ_3,12H_2O$	1668.6	100.00	98.96

VI. Antimon, Natrium und Phosphor (Bor). — A. In *Phosphorsalz* löst sich Sb_2O_4 zu einem klaren, farblosen Glase auf, welches, solange es heiß ist, in der äußeren Flamme gelblich erscheint und bei Ggw. von Fe_2O_3 rot wird. BERZELIUS.

B. *Borax* löst vor dem Lötrohr Sb_2O_4 ziemlich leicht zu einem klaren, in der Hitze gelben Glase auf, welches, wenn es viel Oxyd enthält, in der inneren Flamme infolge von Reduktion von Sb grau wird. BERZELIUS.

VII. Antimon, Natrium und Kohlenstoff. A. *Natriumantimonoxalate.* a) $2Na_2O,Sb_2O_3,4C_2O_3,5H_2O$. — Darst. vgl. Salz 3 : 1 : 6 (c). — Zersetzt sich bereits mit W. unter Abscheidung von Sb_2O_3; gibt beim Behandeln mit verd. H_2SO_4 die Säure $Sb_2O_3,2C_2O_3,1^1/_2H_2O$ (vgl. S. 769) und zeigt sämtliche Rkk. von Sb und $H_2C_2O_4$. — Ein analoges K- oder NH_4-Salz konnte nicht gewonnen werden. ROSENHEIM. — Asymmetrisch-(pedial?). a : b : c = 1.0058 : 1 : 1.0050; α = 90°32'; β = 111°24', γ = 90°2'. Beobachtete Formen: a {100}, b {010}, c {001} vorherrschend; m {100}, n {1$\bar{1}$0}, g {011}, s {0$\bar{1}$1}, r {$\bar{1}$01}. (100) : (010) = *89°45'; (100) : (001) = *68°35'; (010) : (001) = *89°25'; (100) : (110) = 43°0'; (010) : (110) = *46°45; (100) : (1$\bar{1}$0) = 43°15'; (001) : ($\bar{1}$01) = *55°40'; (001) : (011) = 42°49'; (001) : 0$\bar{1}$1) = 43°22'. A. SACHS (*Z. Kryst.* **34**, (1901), 169).

				ROSENHEIM.	
$2Na_2O$	124	15.69	11.73	15.74	15.96
Sb_2O_3	288	36.45	36.38	36.16	36.42
$4C_2O_3$	288	36.45	36.56	36.11	36.30
$5H_2O$	90	11.41			
$2Na_2O,Sb_2O_3,4C_2O_3,5H_2O$	790	100.00			

Eine Verb. $Na_2O,Sb_2O_3,4C_2O_3$ (vgl. das K-Salz, S. 797) konnte ROSENHEIM nicht erhalten.

b) $5Na_2O,2Sb_2O_3,11C_2O_3,15H_2O$ *und* $5Na_2O,Sb_2O_3,8C_2O_3,20H_2O$. — Das erstere Salz erhielt RAMMELSBERG (*Pogg.* **95**, (1855) 181), das letztere SOUCHAY u. LENSSEN (*Ann.* **105**, (1858) 282) durch Kochen von $NaHC_2O_4$ mit W. und überschüssigem Sb_2O_3 und Abkühlen der h. filtrierten Lsg. Da ROSENHEIM später nach dieser Methode die Salze a) und c) erhielt, so sind vielleicht die Verbb. b) nur Gemische. — Das Salz von RAMMELSBERG bildet glänzende, monokline Kristalle. a : b : c = 1.5036 : 1 : 0.8947; β = 91°16'. Beobachtete Formen: c {001} vorherrschend, a {100}, p {110}, q {021}, o {$\bar{1}$11}, v {$\bar{4}$21}. (110) : (100) = *56°22'; (110) : (001) = *87°18'; (021) : (0$\bar{2}$1) = 121°36'; (001) : ($\bar{1}$11) = *47°25'; ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 75°38'; ($\bar{1}$10) : ($\bar{1}$11) = 43°17'. RAMMELSBERG (*Handbuch* 1882, II, 63). Die Verb. von SOUCHAY u. LENSSEN löst sich in k. und h. W. unzers. Bei 100° entweichen 10 Mol. H_2O.

			RAMMELSBERG.
$5Na_2O$	1954.5	15.62	16.41
$2Sb_2O_3$	3925.8	31.36	30.39
$11C_2O_3$	4950.0	39.54	39.11
$15H_2O$	1687.5	13.48	13.21
$5Na_2O,2Sb_2O_3,11C_2O_3,15H_2O$	12517.8	100.00	99.12

	ber. für $5Na_2O,Sb_2O_3,8C_2O_3,20H_2O$	SOUCHAY u. LENSSEN. gefunden
Na_2O	20.20	19.88
Sb_2O_3	18.81	18.63

c) $3Na_2O,Sb_2O_3,6C_2O_3,10H_2O$. — Man sättigt eine konz. Lsg. von $NaHC_2O_4$ auf dem Wasserbade (nicht in der Siedehitze, wo Zers. eintreten würde) mit frisch gefälltem Sb_2O_3 und läßt erkalten. Zuerst scheiden sich bedeutende Mengen unverändertes $NaHC_2O_4$ mit wenig Sb_2O_3 ab, später kristallisiert reines Sb_2O_3, der dritte Anschuß besteht aus der Verbindung 2:1:4(a), der vierte endlich ist das Salz 3:1:6. — Nicht große, rhombische Kristalle, von den Eigenschaften des analogen K-Salzes (vgl. S. 799), jedoch noch leichter zersetzlich. ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 296); SVENSSON (*Lunds Univ. Årsskr.* **1867**, II, vgl. übrigens b). Verliert bei 110° das Kristallw. vollständig. SVENSSON.

			ROSENHEIM.		SVENSSON.	
$3Na_2O$	186	17.13	17.48	17.32	16.73	17.46
Sb_2O_3	288	26.52	26.20	26.43	27.76	26.88
$6C_2O_3$	432	39.78	39.75	39.81	39.53	39.03
$10H_2O$	180	16.57				16.06
$3Na_2O,Sb_2O_3,6C_2O_3,10H_2O$	1086	100.00				99.43

SVENSSON nimmt nur 9 Mol. H_2O an und berechnet dafür: 17.35% Na_2O, 27.24% Sb_2O_3, 40.29% C_2O_3, 15.12% H_2O.

B. *Antimontrifluorid-Natriumoxalate.* — Die Verbb. werden in derselben Weise bereitet, wie die analogen NH_4-Salze (vgl. S. 777) und besitzen analoge Zusammensetzung. FROELICH.

C. *Natriumantimonyltartrat.* $Na(SbO)H_4C_4O_6,0.5H_2O$. — *Natronbrechweinstein.* — Wird in ähnlicher Weise dargestellt wie das Kaliumantimonyltartrat (S. 801). DUMAS u. PIRIA (*Ann. Chim. Phys.* [3] 5, (1842) 381). Rhombisch; a : b : c = 0.9217 : 1 : 0.9954. Beobachtete Formen: a{100} und c{001} vorherrschend, b{010}, p{110}, r{101}, s{201}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *85°20'; (101) : (100) = *42°48'; (201) : ($\bar{2}$01) = 130°18'; (110) : (101) = 56°0'. DE LA PROVOSTAYE. RAMMELSBERG (*Handb.* 1882, II, 140). Verliert bei 220° im trockenen Luftstrome 8.4% H_2O; hygroskopisch. Ber. 1.54% H, 14.76% C; gef. 1.6% H, 14.3% C. DUMAS u. PIRIA.

D. $3Na_2H_4C_4O_6,2Sb(OH)_3,3H_2O$. — Man neutralisiert eine Lsg. der Verb. $Sb_2(H_4C_4O_2)O_2,2H_2O$ (S. 775) mit Na_2CO_3 und fällt mit Alkohol. Die Fl. trübt sich zuerst und trennt sich dann in zwei Schichten, welche beide klar sind. Die untere, Na-reichere, ist sirupartig und verwandelt sich beim Verdunsten über H_2SO_4 in ein amorphes, gummiartiges Prod., welches ein gelbes Pulver gibt. Ll. in W., reagiert gegen Lackmus schwach sauer. Die Lsg. in W. trübt sich beim Kochen nicht, wird aber, wenn heiß, durch Alkalikarbonate gefällt. CLARKE u. EVANS (*Ber.* **16**, (1883) 2384).

	berechnet.	CLARKE u. EVANS. gefunden.	
Na	14.11	13.48	
Sb	24.54	24.66	25.00
C	14.72	15.64	15.77
H	2.45	2.62	
H_2O bei 150°	11.04	11.66	

E. $NaNO_3,2K(SbO)H_4C_4O_6,H_2O$. — Man trägt in eine konz. k. Lsg. von $NaNO_3$ gepulverten Brechweinstein ein, solange sich derselbe löst. Nach einiger Zeit schießen große, wohlausgebildete Kristalle an, die sich auch beim Eindunsten der Mutterlauge bilden. Sind dieselben mit $NaNO_3$ verunreinigt, so können sie durch Waschen mit W. leicht davon befreit werden. MARTENSON (*Russ. Z. Pharm.* 8, 20; *Arch. Pharm.* **188**, 198; *Pharm. Viertelj.* 18, 535; *J. B.* **1869**, 539). — Rhombisch bisphenoidisch. Beobachtete Formen: b{010}, a{100}, p{110}, q{011}, r{101}, d{021}, s{2$\bar{1}$1}. (010) : (110) = *47°38'; (101) : (100) = *60°65'; (101) : (011) = 38°48'; (021) : (010) = 44°35'; (100) : (2$\bar{1}$1) =

45°53'. TRAUBE (*N. Jahrb. Miner. Beilagebd.* 8, 506; Ref. *Z. Kryst.* 24, (1895) 178). Das Salz ist, ebenso wie die analogen Verbb. mit Metallnitraten (vgl. unten), durchsichtig, ll. in W., an der Luft wenig verwitternd. Diese Verbb. verlieren bei 200° das Kristallw. vollständig, verpuffen bei 300° und hinterlassen einen schwammigen, pyrophorischen Rückstand. Alkalien und starke SS. scheiden Sb_2O_3 ab, lösl. im Ueberschuß der Säure. Manche dieser Verbb. kristallisieren erst beim Uebergießen der sirupdicken Lsg. mit A., dann aber in schönen Kristallen. Außer mit $NaNO_3$ wurden von Brechweinstein Doppelsalze mit den Nitraten des NH_4, Ba, Sr, Ca, Mg, Cu, Ni, Mn und Pb erhalten, nicht aber mit KNO_3. MARTENSON.

	berechnet.	TRAUBE. gefunden.	bei 120° getrocknet.	MARTENSON.
K	10.84	10.19	K_2O	13.50
Na	1.60	2.26	Na_2O	4.50
Sb	33.91	33.90	Sb_2O_3	35.70
H_2O	2.50	2.93	Weinsäurerest	37.00
			N_2O_5	7.84
			$NaNO_3,2K(SbO)H_4C_4O_6$	98.58

MARTENSON erteilt der Verb. die Zus. $2NaNO_3,5K(SbO)H_4C_4O_6$, doch stimmt die Zus. 1 : 2 besser auf die gefundenen Werte, vgl. Ref. in *J. B.* 1869, 539. — Verliert bei 120° nicht alles W., bei einstündigem Erhitzen auf 200° 7.4 %. MARTENSON.

F. $NaNO_3,4K(SbO)H_4C_4O_6,2H_2O$. — Kristallisiert aus der Mutterlauge von E). — Rhombisch bisphenoidisch. a : b : c = 0.9195 : 1 : 0.4763. Beobachtete Formen: a{100} vorherrschend, b{010}, p{110}, q{011}, r{101}. (100) : (101) = *62°37'; (011) : $(0\bar{1}1)$ = *50°56'; (010) : (110) = 47°24'; (101) : (110) = 69°21 ½'. TRAUBE.

	berechnet.	TRAUBE. gefunden.
K	10.42	10.34
Na	2.76	3.01
Sb	32.02	32.40
H_2O	2.71	2.39

G. $Na_2SO_4,2K(SbO)H_4C_4O_6$. — Kristallisiert oberhalb 60° aus einer Lsg. der Komponenten, nachdem sich anfangs Na_2SO_4 ausgeschieden hat. Bei niederen Tempp. entsteht die Doppelverb. nicht. Tetragonal trapezoedrisch; a : c = 1 : 1.08323. Beobachtete Formen: o{111}, m{110}, a{100}, c{001}. $(1\bar{1}1) : (1\bar{1}\bar{1})$ = *72°37'; (111) : (110) = 33°8'. Die Symmetrie folgt aus den Aetzfiguren. TRAUBE (*N. Jahrb. Miner. Beilagebd.* 8, (1893) 510).

	berechnet.	TRAUBE. gefunden.
K	10.08	9.81
Na	3.62	4.01
Sb	31.52	31.24
S	4.13	4.10

H. $NaCl,4K(SbO)H_4C_4O_6$. — Kristallisiert man Brechweinstein aus NaCl-reichen Lsgg. um, so entsteht H), nachdem anfangs NaCl auskristallisiert ist. Aus W. nicht unzers. umkristallisierbar. TRAUBE (*N. Jahrb. Miner., Beilagebd.* 8, (1893) 503). Rhombisch bispenoidisch; a : b : c = 0.8988 : 1 : 0.4956. Beobachtete Formen: a{100}, b{010}, p{110}, c{001}, r{101}. Prismatisch nach der b-Achse. (100) : (110) = *41°57'; (100) : (101) = *61°5'. Die Symmetrie folgt aus Aetzfiguren.

	berechnet.	TRAUBE. gefunden.
K	11.35	10.82
Na	1.67	2.36
Sb	35.51	36.16
Cl	2.57	2.82

Antimon und Baryum.

Uebersicht: I. Antimonbaryum, S. 829. — II. Antimon, Baryum und Sauerstoff, S. 829. — III. Antimon, Baryum und Schwefel, S. 830. — IV. Antimon, Baryum und Halogene, S. 831. — V. Antimon, Baryum und Kohlenstoff, S. 832.

I. Antimonbaryum. — Man trägt Antimonnatrium (vgl. S. 814), welches nicht mehr als 33 % Na enthält, in geschmolzenes, rotglühendes $BaCl_2$ ein und erhitzt noch kurze Zeit. Die so entstehende Legierung von Sb und Ba ist frei von Na. Es muß mehr $BaCl_2$ vorhanden sein, als dem, in der zugesetzten Legierung enthaltenen Na entspricht. — Kristallinische Kristallmasse. Oxydiert sich rasch an der Luft und zersetzt, wenn sie mehr als 5 % Ba enthält, das W. mit Heftigkeit unter Abscheidung von schwarzem, metallischem Sb und Entw. von SbH_3 (vgl. hierüber S. 668). CARON (*Compt. rend.* **48**, (1859) 440; *Ann.* **111**, (1859) 114).

II. Antimon, Baryum und Sauerstoff. — A. *Baryumhypoantimonat.* Vgl. S. 687. — Setzt man zu einer sd. h. verd. Lsg. von $BaCl_2$ eine ebenfalls h. verd. Lsg. von $K_2Sb_2O_5$ (S. 783) so scheiden sich kleine, silberglänzende, glatte, luftbeständige, in W. wl. Nadeln aus, die von SS. zers. werden. BERZELIUS.

B. $Ba(SbO_3)_2$ *mit* 5 *bzw.* 6 *Mol.* H_2O. (*Baryummetaantimonat*). — Vgl. S. 694. — Eine sd. Lsg. von 3 g $Na_2H_2Sb_2O_7$ wird mit einer h. konz. Lsg. von 1.5 g $BaCl_2$ gefällt. EBEL (*Inaug.-Dissert., Berlin* **1890**; *C.-B.* **1891**, II, 414; *Ber.* **22**, (1889) 3044). Man fügt die sd. Lsg. des $Na_2H_2Sb_2O_7$ zu der des $BaCl_2$; da $Ba(SbO_3)_2$ in $BaCl_2$-Lsg. l. ist, so bringen die ersten Tropfen keinen Nd. hervor. HEFFTER (*Pogg.* **86**, (1852) 443). Der Nd. ist voluminös, und setzt sich langsam, HEFFTER, rasch, EBEL, ab; er wird mit k. W. gewaschen. Läßt man den Nd. längere Zeit unter 0° mit der Rk.-Flüss. in Berührung, so scheidet sich ein kleiner Teil des Antimonats kristallinisch aus. HEFFTER. — Weißes Pulver oder sehr dünne Nädelchen. Enthält lufttrocken, wenn es bei 80° gefällt worden war, etwas mehr als 5 Mol. H_2O, wenn es in der Siedehitze gefällt war, etwas weniger als 5 Mol. EBEL. Enthält, in der Siedehitze dargestellt und über H_2SO_4 getrocknet, 6 Mol. H_2O. HEFFTER. Das bei 100° getrocknete Salz enthält 2.5 Mol. H_2O; gef. 8.48 %; ber. 8.67 %. Bei weiterem Erhitzen verliert es folgende Wassermengen in %:

Temp.	125 bis 175°	225 bis 250°	300°	Glühtemp.
%	1.66	3.07	5.36	8.48.

Das bei 125 bis 175° getrocknete Salz enthält demnach noch 2 Mol. H_2O; bei 300° enthält es schon etwas weniger als 1 Mol. H_2O; ber. 3.67, gef. 3.30 % und ist deshalb nicht als ein Pyroantimonat anzusehen. EBEL. Enthält meist etwas Na (vgl. unten die Analysen). Zeigt beim Glühen die Glimmerscheinung (vgl. S. 695) in sehr bedeutendem Grade, HEFFTER, und wird dabei zuweilen gelblich. EBEL. Zieht beim Glühen etwas CO_2 an. HEFFTER. — Swl. in W., BERZELIUS, EBEL, doch liefert W., welches mit dem Salz in Berührung gewesen war, mit H_2S stets die Rk. auf Sb_2O_5. HEFFTER. Löst sich in HCl beim Erwärmen mit schwach gelblicher Farbe. EBEL. Wird von CO_2 nicht zersetzt. BERZELIUS.

		EBEL. a) bei 100° gefällt.	EBEL. b) bei 80° gefällt.			HEFFTER. c)
BaO	27.17	26.11	26.40	BaO	26.38	26.19
Sb_2O_5	56.84	58.13	56.34	Sb_2O_5	55.03	55.29
$5H_2O$	15.99	15.05	16.76	$6H_2O$	18.59	17.80
$Ba(SbO_3)_2,5H_2O$	100.00	99.29	99.50	$Ba(SbO_3)_2,6H_2O$	100.00	99.28

a) enthielt 0.71 %, b) 0.50 %, c) 0.46 % Na_2O.

C. *Sog. Baryumtriantimonate.* — Der Neutralitätspunkt gegenüber $Ba(OH)_2$ wird bei der Triantimonsäure erreicht mit Phenolphtalein in der Kälte bei der Zus. $4BaO,5Sb_2O_5$, in der Hitze bei $9BaO,10Sb_2O_5$; mit Luteol bei $2BaO,3Sb_2O_5$. DELACROIX. — Darst. vgl. S. 692. — a) $BaO,Sb_2O_5,2H_2O$. — Man läßt einige Tage lang eines der beiden Baryumtetraantimonate in wss. Lsg. mit überschüss. $Ba(OH)_2$ stehen. Etwas lösl. in W., ll. in HCl (Unterschied von b)). DELACROIX.

	getr. bei 100°.	Delacroix.
BaO	20.11	29.35
Sb_2O_5	62.82	60.92
H_2O	7.07	7.91
$BaO,Sb_2O_5,2H_2O$	100.00	98.18

b) $9BaO,10Sb_2O_5,18H_2O$. — Durch längere Einw. von Barytwasser auf die Lsg. von Triantimonsäure. Unl. in HCl. Delacroix.

		Delacroix.
BaO	28.14	28.62
Sb_2O_5	65.24	64.81
H_2O	6.61	6.57
$9BaO,10Sb_2O_5,18H_2O$	99.99	100.00

c) $4BaO,5Sb_2O_5$. — Durch längere Einw. eines großen Ueberschusses mit Baryumacetat auf die Lsg. der Säure. Delacroix.

d) $BaO,3Sb_2O_5,5H_2O$. — Nach der S. 692 beschriebenen Methode mit Acetat. Unl. in W., unvollständig lösl. in HCl, lösl. in Triantimonsäure. Delacroix.

	getr. bei 100°.	Delacroix.
BaO	22.61	22.72
Sb_2O_5	70.76	69.98
H_2O	6.63	7.30
$BaO,3Sb_2O_5,5H_2O$	100.00	100.00

D. *Sog. Baryumtetraantimonate.* — Darst. S. 696. — a) $BaO,2Sb_2O_5,5H_2O$. — Ll. in konz. HCl. Delacroix.

	getr. bei 100°.	Delacroix.
BaO	17.36	18.09
Sb_2O_5	72.45	71.32
H_2O	10.19	10.59
$BaO,2Sb_2O_5,5H_2O$	100.00	100.00

b) $BaO,4Sb_2O_5,15H_2O$. — Durch Ausfrieren einer Lsg. von 1 Mol. Sb_2O_5 und 2 Mol. $BaCl_2$. Kristallinisches Pulver. Verliert bei 100° 5 Mol. H_2O. Delacroix.

		Delacroix.
BaO	9.00	8.42
Sb_2O_5	75.14	75.43
H_2O	15.85	16.15
$BaO,4Sb_2O_5,15H_2O$	99.99	100.00

III. Antimon, Baryum und Schwefel. — Durch starkes Glühen von Sb_2S_3 mit $BaSO_4$ und Kohle erhält man eine rotbraune, zusammengesinterte, nicht geschmolzene M., welche sich in h. W. unter Abscheidung eines gelbbraunen Pulvers löst. Pagenstecher (*Repert.* **14**, 212).

A. *Baryumsulfantimonite.* a) $Ba_3Sb_2S_6,8H_2O$. — Man erhitzt in einer H-Atmosphäre Sb_2S_3 in einer Lsg. von BaS oder $Ba(SH)_2$. Es wandelt sich dabei in eine zuerst grüne, dann gelbe, kristallinische M. um, während die darüberstehende Flüssigkeit die gleiche Verb. in stark glänzenden, kleinen, weißen Kristallschuppen absetzt, die beim Trocknen in wasserfreier Luft goldgelb werden. — Bei Anwendung von $Ba(SH)_2$ auch in der Kälte erhältlich, während BaS in diesem Falle $Ba_2Sb_2S_5,8H_2O$ liefert. — Leicht zersetzlich durch W., welches BaS entzieht und $Ba_3Sb_4S_9$ hinterläßt. Leicht oxydierbar an der Luft. Etwas lösl. in BaS-Lsg. Pouget (*Compt. rend.* **126**, (1898) 1792; *Ann. Chim. Phys.* [7] **18**, (1899) 538).

		Pouget. gefunden.	
	berechn.	Umwandl. prod.	Aus Lsg. krist.
Ba	41.61	43.52	41.28
Sb	24.31	23.10	24.57
S	19.45	17.68	19.27

b) $Ba_2Sb_2S_5,8H_2O$. — Entsteht statt $Ba_3Sb_2S_6$, wenn man mit nicht überschüssigem BaS in der Kälte arbeitet. Graugrün, kristallinisch; wird

an der Luft gelb. Eigenschaften wie die von $Ba_3Sb_2S_6$. Fast unl. in BaS-Lsg. Die Mutterlauge enthält $Ba_3Sb_2S_6$. POUGET.

	berechn.	POUGET. gefunden.	
Ba	33.55	34.64	34.67
Sb	29.35	29.83	29.50
S	19.55	20.25	

c) $Ba_5Sb_4S_{11},16H_2O$. (Vielleicht $Ba_3Sb_2S_6,8H_2O + Ba_2Sb_2S_5,8H_2O$). — Entsteht statt $Ba_2Sb_2S_5,8H_2O$ bei Anwendung von überschüssigen BaS. POUGET.

	berechnet.	POUGET. gefunden.	
Ba	37.95	38.03	37.41
Sb	26.59	26.48	26.39
S	19.50	19.75	

d) $Ba_3Sb_4S_9,10H_2O$. — Beim Behandeln der beiden vorigen mit Wasser. Gelbgrün, getrocknet kastanienbraun; amorph. POUGET.

	berechnet.	POUGET. gefunden.
Ba	30.24	30.31
Sb	35.32	35.02
S	21.19	21.56

e) $BaSb_2S_4,4.5H_2O$. — Durch längeres Kochen von $Ba_3Sb_4S_9$ mit viel H_2O. Amorph, kastanienbraun. POUGET.

	berechnet.	POUGET. gefunden.
Ba	23.38	23.04
Sb	40.95	41.06
S	21.84	21.91

B. *Baryumsulfantimonat.* $Ba_3(SbS_4)_2,6H_2O$. — Vgl. S. 720. — Man löst Sb_2S_5 in wss. BaS, konzentriert die Lsg. und vermischt sie mit Alkohol. Ohne A. erfolgt die Kristallisation schwierig. Das Salz entsteht auch bei der Behandlung von Sb_2S_5 mit Barytwasser neben Antimonat, welches sich abscheidet. Durch Schmelzen von Sb_2S_3 mit S, $BaSO_4$ und C erhält man nur eine sehr kleine Menge Sulfantimonat. — Farblose, sternförmig vereinigte Nadeln. Sie werden an der Luft bräunlich durch Abscheidung von Antimonsulfid. Beim Erhitzen werden sie ohne zu schmelzen braun. Zerfließt nicht an der Luft. RAMMELSBERG (*Pogg.* **52**, (1841) 193).

Aus der Lsg. der Sulfantimonitschmelze (vgl. oben bei III) erhielt PAGENSTECHER durchsichtige, tafelförmige und sternförmige Kristalle, welche an der Luft rasch gelb und dann rot werden und deren wss. Lsg. durch SS. rotgelb gefällt wurde. Die Salz ist wohl gleichfalls $Ba_3(SbS_4)_2$. GMELIN.

		RAMMELSBERG.
BaS	49.076	48.852
Sb_2S_3	40.490	41.178
H_2O	10.434	9.906
$Ba_3(SbS_4)_2,6H_2O$	100.000	99.936

IV. Antimon, Baryum und Halogene. A. *Baryumchlorid-Antimontrichlorid.* $BaCl_2,SbCl_3,2.5H_2O$. — Man fügt zu einer möglichst konz. Lsg. von $BaCl_2$ eine solche von $SbCl_3$ in HCl und läßt bei niederer Temp. verdunsten. Ist die Lsg. des $BaCl_2$ verd., so scheidet sich nur dieses beim Abkühlen aus. — Feine, sternförmig gruppierte Nadeln. POGGIALE (*Compt. rend.* **20**, (1845) 1180; *Ann.* **56**, (1845) 244).

B. *Baryumjodid-Antimontrijodid.* $BaJ_2,SbJ_3,9H_2O$. — Vgl. S. 765. Kristallisiert aus einer Lsg. von SbJ_3 in einer gesättigten Lsg. von BaJ_2. — Durchsichtige, tief orangerote, rhombische Prismen von 105° 32′ mit Endfläche, von lebhaftem Glasglanz. Das wasserfreie Salz ist etwas heller gefärbt. SCHÄFFER (*Pogg.* **109**, (1860) 615).

			Schäffer.
Ba	137	12.99	12.56
Sb	120.3	11.41	11.12
5J	635	60.23	59.63
$9H_2O$	162	15.37	15.31
$BaJ_2,SbJ_3,9H_2O$	1054.3	100.00	98.61

V. Antimon, Baryum und Kohlenstoff. A. *Baryumantimonyltartrat.* $Ba(SbO.H_4C_4O_6)_2,2H_2O$. — Durch Zusatz einer Brechweinsteinlsg. zu der h. Lsg. von $BaCl_2$, Wallquist, welche neutral oder schwach essigsauer sein soll, Streng (*Ber. d. Oberhess. Ges. f. Naturk.* **24**, 54; *Ber.* **18**, (1885) Ref. 345); Behrens (*Z. anal. Chem.* **30**, (1890) 146 u. 163). Die Rk. dient zum mikrochem. Nachw. von Sb, Empfindlichkeitsgrenze 0.001 mg Sb, 0.00045 mg Ba. — U. Mk. dünne Rauten und sechsseitige Blättchen. Behrens, Rhombische Täfelchen, Winkel 128°, von starker Wirkung auf das polarisierte Licht. Auslöschung nach den Diagonalen der Rhomben. Streng. — Rhombisch bisphenoïdisch. a : b : c = 0.3562 : 1 : 0.4860. Beobachtete Formen: o{111}, o'$\{1\bar{1}1\}$, b{010}; dünntafelige nach b, stark gekrümmte Kristalle. (111) : $(1\bar{1}1)$ = *35°31'; (111) : $(\bar{1}11)$ = *49°15'; (010) : (110) = 72°14½'. H. Traube (*N. Jahrb. Miner.* 8 Beilagebd., 269; Ref. *Z. Krist.* **24**, (1895) 184). — Verliert bei 100° im trockenen Luftstrom 8.21 % H_2O. Dumas u. Piria (*Ann. Chim. Phys.* [3] **5**, (1842) 353; auch *Ann.* **44**, (1842) 66; auch *J. prakt. Chem.* **27**, (1842) 321).

	Kristalle.	ber. von Gmelin.	Dumas u. Piria.		bei 250° getr.	ber. Gmelin.	Dumas u. Piria.
BaO	153.2	20.18	19.85	BaO	153.2	22.29	
Sb_2O_3	306	40.31		Sb_2O_3	306	44.53	
C	96	12.64	11.74	C	96	13.97	13.19
H	12	1.58	1.72	H	4	0.58	0.66
O	192	25.29		O	128	18.63	
$Ba(SbO.H_4C_4O_6)_2,2H_2O$	759.2	100.00		$Ba(SbO.H_4C_4O_6)_2$	687.2		

Gmelin (*Handb. d. Chem.* Bd. 5, **1852**, 414). Dumas u. Piria hatten ½ Mol. H_2O mehr angenommen, die von Gmelin verwendete Zus. wurde von den späteren Forschern bestätigt. Dumas u. Piria erklären den gefundenen Ausfall von C durch die Annahme, daß das BaO des Glührückstandes CO_2 zurückhalte. — Doppelverb. mit KNO_3 vgl. D).

B. $Sb_2(H_4C_4O_6)_3,4BaH_4C_4O_6,3H_2O$ (?). — Eine Lsg. der Verb. $Sb_2(H_4C_4O_6)_3,6H_2O$ wird mit $BaCO_3$ rasch neutralisiert und hierauf mit A. gefällt. Der weiße Nd. wird mit A. gegewaschen und an der Luft getrocknet. Ist wahrscheinlich nur ein Gemisch. Clarke u. Evans (*Ber.* **16**, (1883) 2382).

	berechnet.	Clarke u. Evans. gefunden.	
Ba	29.17	28.27	29.06
Sb	12.77	12.47	
H_2O bei 150°	2.87	2.45	

C. $Sb_2(H_4C_4O_6)_2O,3BaH_4C_4O_6,11H_2O$ (?). — Man sättigt eine Lsg. der Verb. $Sb_2(H_4C_4O_6)O_2,2H_2O$ mit $BaCO_3$ und fällt mit Alkohol. Weißer Nd., wahrscheinlich nur ein Gemisch. Clarke u. Evans.

	berechnet.	Clarke u. Evans. gefunden.	
Ba	25.58	26.06	26.63
Sb	14.94	15.33	
H_2O bei 150°	12.32	12.66	

D. $KNO_3,Ba(SbO.H_4C_4O_6)_2$. — Man fällt aus einer Lsg. von Kaliumantimonyltartrat mittels $Ba(NO_3)_2$ das Ba-Salz aus und verdunstet die Mutterlauge. Scheidet sich nach dem Erkalten nach einiger Zeit aus. Bequemer trägt man Baryumantimonyltartrat in eine warme, KNO_3 im Ueberschuß enthaltende Lsg. ein. Zerfällt beim Umkristallisieren aus W. in die Komponenten. Hexagonal trapezoedrisch. a : c = 1 : 3.0289. Spitz pyramidal ausgebildete Kombination von p$\{10\bar{1}0\}$, o$\{10\bar{1}1\}$ vorherrschend, ferner a$\{20\bar{2}1\}$, v$\{50\bar{5}1\}$, c{0001}. $(10\bar{1}1)$: $(0\bar{1}11)$ = *57°28'; $(10\bar{1}1)$: $(10\bar{1}0)$ = 25°57½'; Auf der Basis unsymmetrisch liegende Aetzfiguren, welche die Zugehörigkeit zur trapezoedrischen Hemiedrie beweisen. H. Traube (*N. Jahrb. Miner.* **1894**, 1, 245).

	berechnet.	TRAUBE. gefunden.
K	4.81	4.64
Ba	16.91	16.60
Sb	30.01	30.34

E. $NaNO_3,Ba(SbO.H_4C_4O_6)_2,H_2O$. — Aus der Lsg. der Komponenten bei Ueberschuß von $NaNO_3$. 0.5 cm große Kristalle. TRAUBE (*N. Jahrb. Miner.* 8. Beilagebd. (1893) 532).

	berechnet.	TRAUBE. gefunden.
Na	2.71	2.59
Ba	18.67	18.71
Sb	30.05	29.84
H_2O	2.21	2.52

F. $NaCl,Ba(SbO.H_4C_4O_6)_2,5H_2O$. — $Ba(SbO.H_4C_4O_6)_2$ löst sich in NaCl-Lsg. viel leichter als in Wasser. Aus dieser Lsg. kristallisiert anfangs NaCl, später die Verb. F). — Rhombisch bisphenoidisch. a : b : c = 0.9865 : 1 : 0.4854. Beobachtete Formen: b {010}, a {100}, p {110}, o {111}, o' {1$\bar{1}$1}. Die Symmetrie folgt aus den Aetzfiguren. (110) : (010) = *45°55'; (1$\bar{1}$1) : (111) = *46°55'; (111) : ($\bar{1}$11) = 48°32½'; (110) : (111) = 55°6'. TRAUBE (*N. Jahrb. Miner.* 8. Beilagebd. (1893) 504).

	berechnet.	TRAUBE. gefunden.
Ba	15.98	15.41
Sb	23.47	23.80
Cl	4.13	4.29
H_2O	10.50	10.26

G. $Ba(NO_3)_2,4K(SbO)H_4C_4O_6$. — Analog der Verb. $2K(SbO)H_4C_4O_6,NaNO_3$ (vgl. S. 827); glänzende, weiße, kristallinische Schuppen, wl. in H_2O. MARTENSON.

Antimon und Strontium.

A. *Antimonstrontium.* — Verhält sich ganz wie Antimonbaryum (vgl. S. 829).

B. *Strontiummetaantimonat.* $Sr(SbO_3)_2,6H_2O$. — Durch Fällung einer sd. h. Lsg. von $Na_2H_2Sb_2O_7$ mit $SrCl_2$. — Weißes, amorphes Pulver. Verliert bei 100° 8.17%, bei 200° 12.42%, bei 300° 14.62%, beim Glühen unter schwachem Erglimmen 19.80% H_2O. Enthält etwas Na. HEFFTER (*Pogg.* 86, (1852) 443).

		HEFFTER. 1)	2)
SrO	20.00	19.31	19.20
Sb_2O_5	60.42	59.90	60.11
H_2O	19.58	19.80	19.80
$Sr(SbO_3)_2,6H_2O$	100.00	99.01	99.11

1) enthielt außerdem 0.26%, 2) enthielt 0.29% Na_2O.

C. *Strontiumsulfantimonite.* — Durch Sättigen von wss. SrS mit Sb_2S_3 erhält man eine Lsg., aus welcher beim Abdampfen keine Verb. auskristallisiert. Durch Zus. von A. wird eine schwere, ölartige Fl. ausgeschieden. Die Lsg. enthält auf 1 Mol. Sb_2S_3 etwas weniger als 3 Mol. SrS; Gef. Sb_2S_3 : SrS = 1 : 2.6. RAMMELSBERG (*Pogg.* 52, (1841) 215).

a) $Sr_3Sb_2S_6,10H_2O$. — 1 Mol. Sb_2S_3 löst sich beim Erhitzen in einer Lsg. von mehr als 3 Mol. $Sr(SH)_2$ fast völlig zu einer braunen Flüss. beim Erkalten kristallisieren kristallinische, weiße Schuppen. Eigenschaften wie die der analogen Ba-Verb. (S. 830). POUGET (*Compt. rend.* 126, (1898) 1793; *Ann. Chim. Phys.* [7] 18, (1899) 542).

	berechnet.	POUGET. gefunden.
Sr	29.98	31.22
Sb	27.46	27.36
S	21.97	21.42

b) $Sr_2Sb_2S_5,15H_2O$. — 1. Statt der vorigen Verb. bei Anwendung von SrS anstatt $Sr(SH)_2$. — 2. Beim Verdunsten der Mutterlauge von a) im Vakuum. Kleine, gelbe, zuweilen leicht bräunliche, trikline Kristalle, ohne wesentliche Zers. in W. lösl., doch oxydiert sich das Salz in Lsg., weniger in festem Zustande, zu $Sr_2Sb_2S_7$. POUGET.

		POUGET. gefunden.	
	berechnet.	Nach 1)	Nach 2)
Sr	20.61	20.72	20.45
Sb	28.43	28.55	28.08
S	18.95	19.80	18.57

D. *Strontiumsulfantimonat.* $Sr_2Sb_2S_7,11H_2O$. — Durch Oxydation der Lsg. von $Sr_2Sb_2S_5$ an der Luft. Kleine, weiße Kristallnadeln. POUGET (*Ann. Chim. Phys.* [7] **18**, (1899) 542).

	berechnet.	POUGET. gefunden.
Sr	20.81	20.44
Sb	28.71	28.53
S	26.79	24.96

E. $SrCl_2,SbCl_3,2.5H_2O$. — Bildet sich wie die entsprechende Ba-Verb. (vgl. S. 831). POGGIALE.

F. *Strontiumantimonyltartrat.* $Sr(SbO.H_4C_4O_6)_2$. — 1. Beim Mischen der in der Wärme gesättigten Lsgg. gleicher Mol. Brechweinstein und $Sr(NO_3)_2$ entsteht ein kristallinischer Nd., der mit h. W. auszuwaschen ist, worin er fast unl. ist. Derselbe wird dann in einer k. wss. Lsg. von $Sr(NO_3)_2$ aufgenommen, welche ihn etwas zu lösen vermag, und allmählich auf 100° erwärmt, wobei er sich in kleinen Säulen wieder ausscheidet. KESSLER (*Pogg.* **75**, (1848) 410). — 2. Man löst gepulverten Brechweinstein in einer k. wss. Lsg. von überschüss. $Sr(NO_3)_2$ und erwärmt allmählich, wobei sich das in der Wärme weniger lösl. Salz in Kristallen ausscheidet. MARIGNAC (*Ann. Min.* [5] **15**, 280; *J. B.* **1859**, 286). — Hexagonal, a : c = 1 : 0.8273. Kombination von p {10$\bar{1}$0}, d {10$\bar{1}$1} und {20$\bar{2}$1}. (10$\bar{1}$1) : (01$\bar{1}$1) = 41°34'; (10$\bar{1}$0) : (10$\bar{1}$1) = *44°48'; (10$\bar{1}$1) : (20$\bar{2}$1) = 18°23'. MARIGNAC. RAMMELSBERG (*Handb.* **1882**, II, 141). Hexagonal pyramidal. a : c = 1 : 0.8442. Beobachtete Formen: m {10$\bar{1}$0}, o {10$\bar{1}$1}, o' {20$\bar{2}\bar{1}$}. Hemimorph ausgebildete Kristalle. Der antiloge Pol zeigt o. (20$\bar{2}\bar{1}$) : (0$\bar{2}$2$\bar{1}$) = *52°50'; (10$\bar{1}$1) : (01$\bar{1}$1) = 40°51'; (10$\bar{1}$0) : (10$\bar{1}$1) = 45°43'. H. TRAUBE (*N. Jahrb. Miner. Beil. B.* **8**, (1893) Ref. 2; *Kryst.* **24**, (1895), 178). — Verliert beim Erhitzen auf 210° in sechs Stunden kaum 1/4 % H_2O. KESSLER.

		KESSLER.
SrO	15.43	15.26
Sb_2O_3	45.40	45.25
$2H_4C_4O_5$	39.17	39.22
$Sr(SbO.H_4C_4O_6)_2$	100.00	99.73

G. *Strontiumtartrat mit Strontiumantimonyltartrat.* — Eine durch Zers. des Ba-Salzes mit H_2SO_4 erhaltene Lsg. von tartrantimoniger Säure (vgl. S. 773) löst $SrCO_3$ zu einer klaren Lsg., welche bald Rosetten von Nadeln absetzt. Diese enthielten 18.69; 19.58 Sr, 7.20; 6.87 Sb, 21.90 H_2O. Sr : Sb wie 4 : 1. CLARKE u. STALLO (*Am. Chem. J.* 2, (1880—1881) 322).

H. *Strontiumnitrat mit Strontiumantimonyltartrat.* $Sr(NO_3)_2,Sr(SbO.H_4C_4O_6)_2$ *mit* 11 *oder* 12 *Mol.* H_2O. — Man digeriert 1 T. $Sr(NO_3)_2$ mit 2 T. W. und einem Ueberschuß von feinzerriebenem $Sr(SbO.H_4C_4O_6)_2$ längere Zeit bei 30 bis 35°, filtriert bei 20° und läßt an der Luft verdunsten. Große, etwas verwitternde Kristalle. Sie verlieren bei 200° ihren gesamten W.-Gehalt (18.43 %) und verglimmen bei stärkerer Hitze plötzlich ohne Schwärzung zu einer porösen M., die im Innern noch einige Zeit fortglimmt. Sie verändern sich nicht in k. konz. H_2SO_4, lösen sich in w. H_2SO_4 mit Geräusch und entwickeln dann zuerst, ohne daß Färbung auftritt, CO, darauf NO, schließlich

unter Braunfärbung SO_2. — Ll. in k. W.; die Lsg. setzt beim Erwärmen Kristalle von $Sr(SbO.H_4C_4O_6)_2$ ab, welche sich beim Erkalten auch nach längerer Zeit nicht mehr vollständig lösen. KESSLER. Rhombisch. a : b : c = 0.3492 : 1 : 0.4204. Prismatische Kombination von a{100}, b{010} mit o{111} als Endflächen. $(111):(1\bar{1}1)$ = *41°24'; $(111):(\bar{1}11)$ = 48°22'; $(111):(11\bar{1})$ = *114°30'. RAMMELSBERG (*Handb.* **1882**, II, 141).

	ber. für die Verb. mit $11H_2O$	ber. für die Verb. mit $12H_2O$	KESSLER.
SrO	19.19	18.87	19.13
Sb_2O_3	28.23	27.77	28.02
$H_4C_4O_5$	24.35	23.96	23.92
N_2O_5	9.96	9.80	
H_2O	18.27	19.60	18.43
	100.00	100.00	

J. $Sr(NO_3)_2$ *mit* $K(SbO)H_4C_4O_6$. — Analog der Verb. $NaNO_3,2K(SbO)H_4C_4O_6$ (S. 827), jedoch schwieriger und erst auf Zusatz von A. kristallisierend. Große Kristalle. MARTENSON.

K. $NaNO_3,Sr(SbO.H_4C_4O_6)_2,H_2O$. — Wird dargestellt wie die Verb. aus $NaNO_3$ und $K(SbO)H_4C_4O_6$, (vgl. S. 827). Rhombisch bisphenoidisch. a : b : c = 0.9106 : 1 : 0.4540. Beobachtete Formen: b{010}, a{100}, p{110}, t{120}, v{101}, q{011}. $(101):(\bar{1}01)$ = *52°59'; $(011):(0\bar{1}1)$ = *48°50'; (100) : (110) = 42°19'; (110) : (011) = 72°13'.

	berechnet.	TRAUBE. gefunden.
Na	2.81	3.01
Sr	11.51	11.48
Sb	31.67	32.00
H_2O	2.72	2.36

L. $NaCl,Sr(SbO.H_4C_4O_6)_2,9H_2O$. — Wird dargestellt wie die analoge Ba-Verb. (vgl. S. 833). Monoklin sphenoidisch. a : b : c = 0.7743 : 1 : 0.9844; β = 91°58'. Beobachtete Formen: a{100} vorherrschend, c{001}, r{101}, p{$1\bar{1}0$}, q{011}. (001) : (011) = *44°24'; $(011):(01\bar{1})$ = *90°54'; $(100):(1\bar{1}0)$ = *60°18'; $(001):(1\bar{1}0)$ = 90°32'. TRAUBE.

	berechnet.	TRAUBE. gefunden.
Sr	9.91	10.15
Sb	27.74	27.59
Cl	4.12	4.31
H_2O	18.42	18.08

Antimon und Calcium.

I. Antimoncalcium. — Läßt sich wie das Antimonbaryum darstellen (vgl. S. 829); eine so erhaltene Legierung bestand aus 92.4 % Sb und 7.6 % Ca. CARON.

II. Antimon, Calcium und Sauerstoff. — A. *Calciumhypoantimonat*, vgl. S. 686. — Durch Fällung einer Lsg. von $K_2Sb_2O_5$ mit einem Ca-Salz. — Weißes, kristallinisches, in W. unl. Pulver. BERZELIUS.

B. *Calciumantimonate.* a) $Ca(SbO_3)_2,6H_2O$ *oder* $CaH_4(SbO_4)_2,4H_2O$. (*also vielleicht Monocalciumorthoantimonat*). — Durch Fällen der wss. Lsg. von Sb_2O_5 (vgl. S. 693) mit Calciumacetat. Weißer Nd., verliert über H_2SO_4 4 Mol. H_2O, der Rest ist bei 100° ziemlich beständig und entweicht erst bei höherer Temp. Entwässert bei Rotglut unveränderlich. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 56). — Enthielt 22.23 % H_2O, ber. für $6H_2O$ 22.31 %; über H_2SO_4 getrocknet enthielt es 8.72, ber. für $2H_2O$ 8.74 %.

b) $Ca(SbO_3)_2,5H_2O$. (*Calciummetaantimonat?*). — Wird dargestellt wie das Sr-Salz (vgl. S. 833). Der flockige Nd. setzt sich langsam ab. HEFFTER. — Weißes, amorphes Pulver. Verliert bei 100° 6.17 % H_2O (also 1/3 seines W., während die Verb. B) bereits über H_2SO_4 2/3 verliert), bei 200° 11.4 %, bei 300° 14.7 %, beim Glühen unter schwachem Erglimmen 18.6 %. HEFFTER. — BERZELIUS be-

schreibt ein durch Fällung von $KSbO_3$ dargestelltes Salz, dessen Zus. er nicht angibt, als weißes, halbkristallinisches, in W. swl. Pulver.

		HEFFTER.
CaO	12.42	12.79
Sb_2O_5	68.91	68.73
H_2O	18.67	18.48
$Ca(SbO_3)_2,5H_2O$	100.00	100.00

Die Substanz enthielt 0.60 % H_2O, was in obiger Analyse berücksichtigt wurde.

C. *Natürlich vorkommende Calciumantimonate.* — Der *Romeït*, DAMOUR (*Ann. Min.* [3] 20, (1841) 247; [4] 3, (1843) 179), kristallisiert tetragonal; a : c = 1 : 1.029; {111} = 69°30'. DUFRENOY. Kleine, honiggelbe bis hyazinthrote Kristalle. D. 4.67 bis 4.71. DUFRENOY. Löst sich in SS. erst nach dem Aufschließen mit K_2CO_3. Enthält 36.38 % Sb, 15.75 % O, 16.60 % CaO, 1.71 % FeO, 1.23 % MnO und 0.98 % SiO_2. DAMOUR. Diese Zus. entspricht nach RAMMELSBERG (*Mineralchem.* 2. Aufl. 1, 376) der Formel $Ca_2Sb_3O_8$: ber. 63.36 % Sb, 16.91 % O, 19.73 % CaO. Das Mineral bildet hiernach ein Doppelsalz von Antimonit und Antimonat von der Zus. $3Ca(SbO_2)_2,Ca_5Sb_6O_{20}$. — Nach BREITHAUPT (*Berg.- u. hüttenm. Ztg.* 1859) ist der Romeït isomorph mit dem Scheelit; er sollte demnach die Zus. $Ca_2(SbO_4)_2$ besitzen, mit welcher aber die Analyse schlecht übereinstimmt: ber. 69.75 % Sb, 13.96 % O, 16.29 % CaO.

Ein Mineral von der Zus. $Ca_3Sb_4O_{13},6H_2O$ fanden RUMPF u. ULLICK (*Jahrb. Miner.* 1870, 355; *J. B.* 1870, 1271) auf Gangklüften bei Waldenstein in Kärnthen neben Ullmannit, aus dem es durch Zers. unter Mitwirkung des begleitenden Kalksteins entsteht. Erdige, grünliche M., auch Pseudomorphosen nach Ullmannit.

Das von BREZINA (*Verh. geol. Reichsanstalt* 1880, 313) *Schneebergit* genannte, in gelben, durchsichtigen Oktaedern kristallisierende Mineral, dessen Hauptbestandteile Sb und Ca sein sollten, ist nach EAKLE u. MUTHMANN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] 50, (1895) 244; *Z. Kryst.* 24, 581; *C.-B.* 1895, II, 800) reiner Eisencalciumgranat.

III. Antimon, Calcium und Schwefel. A. *Calciumsulfantimonite.* a) $Ca_2Sb_2S_5,15H_2O$. — Eine Lsg. von CaS löst in der Hitze leicht Sb_2S_3. Beim Verdunsten im Vakuum entstehen (wenn stets in einer H-Atmosphäre gearbeitet wird) schöne, farblose, bis 1 cm lange, trikline Kristalle. — Ohne Zers. in W. lösl. Leicht an der Luft oxydierbar, schwärzt sich in trockenem Zustande am Licht. POUGET (*Compt. rend.* 126, (1898) 1793; *Ann. Chim. Phys.* [7] 18, (1899) 543). — Die Darst. eines Orthosulfantimonits gelang nicht.

	berechnet.	POUGET. gefunden.
Ca	10.66	10.59
Sb	32.00	32.30
S	21.33	21.82

b) $Ca(OH)SbS_2$. — Durch Konzentrieren einer Lsg. von Sb_2S_3 in überschüssigem CaS oder Ca(SH)(OH) in der Hitze. — Kleine, rote Kristallnadeln, unl. in W., ohne Rückstand lösl. in konz. HCl. Verliert bei Erhitzen im H_2S-Strom bei Rotglut H_2O und H_2S. — Die Mutterlauge liefert beim Verdunsten im Vakuum wieder die Verb. a). POUGET (*Ann. Chim. Phys.* [7] 18, (1899) 544).

	berechnet.	POUGET. gefunden.	
Ca	16.5	16.65	
Sb	49.79	48.80	48.98
S	26.55	27.00	26.57

B. *Calciumsulfantimonat.* — Vgl. S. 721. — Aus einer durch Kochen von Sb_2S_5 mit CaS und W. erhaltenen Lsg. der Verb. kristallisiert weder beim Abdampfen noch bei Zusatz von A. das Salz aus, doch enthält die Verb. Sb_2S_5 und CaS im Verhältnis eines Orthosulfantimonats; gef. Sb_2S_5 : CaS = 1 : 2.82. RAMMELSBERG.

Aus einer durch Kochen von 1 T. Sb_2S_3 mit 3 T. CaO und W. erhaltenen Fl. scheidet sich beim Abdampfen in einer Retorte ein amorphes, gelbliches, sich an der Luft bräunendes Pulver ab, aus den Säuren Sb_2S_5 ausscheiden (vgl. S. 821). PAGENSTECHER (*Repert.* 14, 217).

Durch Zusammenschmelzen von grauem Sb_2S_3 mit S und CaO oder $CaCO_3$ erhaltene Massen fanden früher unter dem Namen *Calx Antimonii cum Sulfur Hofmanni* (18. Jahrhundert) und *Calcaria sulfurato-stibiata* medicinische Verwendung. Vgl. 5. Aufl. d. B., 1853, Bd. II, 791 und WACKENRODER (*Arch. Pharm.* [2] 72, (1852) 257).

IV. Antimon, Calcium und Halogene. A. *Calciumchlorid-Antimontrichlorid.* $CaCl_2,SbCl_3,8H_2O$. — Man läßt eine, mit der zur Verhinderung einer Trübung gerade hinreichenden Menge HCl versetzte Lsg. der Komponenten *bei 0°* über H_2SO_4 verdunsten. — Große, farblose, tafelförmige Kristalle, wahrscheinlich des triklinen Systems. Dissoziiert *bei gewöhnl. Temp.* in festem Zustande über H_2SO_4 vollständig in die Komponenten, noch leichter als die Verb. C), vgl. diese. BENEDICT (*Proc. Am. Acad.* **30**, 9; *Z. anorg. Chem.* **8**, (1895) 234).

		BENEDICT.
Ca	8.31	8.65
Sb	24.95	24.93
5Cl	36.82	37.26
$8H_2O$	29.92	29.37
$CaCl_2,SbCl_3,8H_2O$	100.00	100.21

B. *Calciummetachlorantimonat.* $Ca(SbCl_6)_2,9H_2O$. ($CaCl_2,2SbCl_5,9H_2O$). — Aus einer Lsg. von 2 Mol. $CaCl_2$ und 1 Mol. $SbCl_5$. Genaueres über Darst. und Eigenschaften vgl. S. 749. Sehr lange, hygroskopische Nadeln. WEINLAND u. FEIGE (*Ber.* **36**, (1903) 253). WEINLAND u. SCHLEGELMILCH hatten ein unreines Prod. als $SbCl_5,SbCl_4(OH),CaCl_2,9H_2O$ formuliert.

		WEINLAND u. FEIGE.	
Ca	4.61	4.71	4.72
Sb	27.70	27.93	27.83
Cl	49.00	48.61	48.65
H_2O	18.68	19.1	
$Ca(SbCl_6)_2,9H_2O$	99.99		

C. *Calciumbromid-Antimontribromid.* $CaBr_2,SbBr_3,8H_2O$. — Wird dargestellt wie Verb. A). — Große, farblose, tafelförmige Kristalle. Dissoziiert gleichfalls bereits bei gewöhnl. Temp. jedoch nicht ganz so leicht, wie A). Ueber H_2SO_4 bleibt schließlich nahezu wasserfreies $CaBr_2$ zurück. Das $SbBr_3$ setzt sich bei Beginn der Dissoziation in feinen Kristallen auf dem pulverisierten Salze an; später verschwindet es. BENEDICT.

		BENEDICT.
Ca	5.68	5.46
Sb	17.07	17.10
5Br	56.79	57.72
$8H_2O$	20.47	20.44
$CaBr_2,SbBr_3,8H_2O$	100.01	100.72

Der Ueberschuß an Br rührt vermutlich daher, daß die Kristalle durch Pressen zwischen Filtrierpapier nicht vollständig von der HBr-haltigen Mutterlauge getrennt werden können.

V. Calciumantimonyltartrate. A. $Ca(SbO.H_4C_4O_6)_2$. — Man fällt ein Ca-Salz mit Kaliumantimonyltartrat. WALLQUIST; KESSLER. — Tetragonal; a : c = 1 : 0.3765. Prismatische Kombinationen von p{110}, a{100} mit o{111} als Endflächen. (110) : (111) = *61°58'; (111) : (1$\bar{1}$1) = 38°50'. RAMMELSBERG (*Handb.* **1882**, II, 141).

B. *Calciumnitrat mit Calciumantimonyltartrat.* $Ca(NO_3)_2,4[Ca(SbO.H_4C_4O_6)_2,6H_2O]$. — Kristallisiert aus Lsgg. von Kaliumantimonyltartrat, welche überschüss. $Ca(NO_3)_2$ enthalten. — Tafelförmige, bisweilen hemiedrische Kristalle. Rhombisch, bisphenoïdisch. a : b : c = 0.5306 : 1 : 1.012. Beobachtete Formen: c{001}, b{010}, p{110}, q{011}, r{101}, k{012}, o{111}, o'{1$\bar{1}$1}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *55°54'; (101) : (10$\bar{1}$) = 124°40'; (011) : (0$\bar{1}$1) = 90°40'; (111) : (1$\bar{1}$1) = 50°20'; (111) : ($\bar{1}$11) = 73°26'. MARIGNAC. RAMMELSBERG (*Handb.* **1882**. II, 142). — Verliert bei 100° 10.3 %, d. h. $^3/_4$ seines W. und zerfällt beim Umkristallisieren teilweise unter Abscheidung von pulverförmigem Calciumantimonyltartrat. Gef. 9.15 % CaO, ber. 9.22 % CaO; gef. 37.79 % Sb_2O_3, ber. 38.21 % Sb_2O_3. MARIGNAC (*Ann. Min.* [5] **15**, 280; *J. B.* **1859**, 287).

C. $KNO_3,Ca(SbO.H_4C_4O_6)_2,H_2O$. – Analog der Verb. $NaNO_3,2K(SbO)H_4C_4O_6$ (S. 827), jedoch schwierig und erst auf Zusatz von A. kristallisierend Große Kristalle. MARTENSON. — a : b : c = 0.9799 : 1 : 0.5158. Beobachtete Formen: a{100}, b{010}, r{10 [illegible] 1} Prismatisch nach der c-Achse. (011) :

(010) = *62°43'; (101) : (10$\bar{1}$) = *54°34'; (101) : (011) = 38°2'; (110) : (1$\bar{1}$0) = 88°50½'; (011) : (111) = 25°4'. TRAUBE.

	berechnet.	TRAUBE. gefunden.
K	5.33	5.17
Ca	5.47	5.43
Sb	33.38	33.98
H_2O	2.46	2.82

VI. Natriumcalciumantimonat. — Findet sich als *Atopit* in der Natur. Derjenige von LÅNGBAN in Schweden enthält FeO und MnO; er bildet gelbbraune Oktaeder, D. 5.03, unl. in SS. Enthielt 72.61 % Sb_2O_5, 17.85 % CaO, 4.40 % Na_2O, 2.79 % FeO, 1.53 % MnO und 0.86 % K_2O. NORDENSKJÖLD (*Geol. För. Förh.* 3, (1877) 376). Diese Zus. entspricht der Formel $Na_4Sb_2O_7,5(Ca,Fe,Mn)_2Sb_2O_7$. RAMMELSBERG (*Mineralchem.* 2. Ergänzungsh., 183).

Antimon und Magnesium.

I. Antimonmagnesium. A. *Allgemeines.* — Eine Legierung mit 10 % Mg wurde bereits dargestellt von PARKINSON (*J. Chem. Soc.* 20, (1867) 117). — Die feingepulverten Metalle verbinden sich bei mäßigem Erhitzen unter Glüherscheinung, die sich bei größeren Quantitäten bis zum Schmelzen der M. steigert. Wünscht man die Legierung zur Darst. von SbH_3 zu benutzen (vgl. S. 668), so verteilt man sie in mehrere eiserne Schiffchen, die man im H-Strom einige Zeit auf Rotglut erhitzt. So dargestellt bröckelige, braune M., mit verd. HCl unter heftiger Erwärmung reagierend. STOCK u. DOHT (*Ber.* 35, (1902) 2273). — Erhitzt man Mg und Sb, so bildet die Schmelze zwei Schichten. Erst bei ca. 900° tritt vollkommene Mischung ein. Bei fortwährendem Rühren ist bereits bei 700 bis 750° Vereinigung zu erreichen, jedoch selbst nach einer Stunde nur zum Teil. Vermischt man die Schichten bei 700°, so tritt Temperatursteigerung um 50° ein; bei 800° beträgt diese Steigerung der Temp. etwa 150° und bei 900° erfolgt die B. der Verb. Mg_3Sb_2 unter Steigerung um 300 bis 400°, quantitativ unter Zischen und Spritzen.

Das Diagramm der Abkühlungskurven zeigt ein Maximum bei der Zus. Mg_3Sb_2. Diese Verb. zeigt sich beim Aetzen der Schliffe mit 5 %iger Lsg. von NH_4Cl in nadelförmigen Kristallen. Das Eutektikum zwischen Mg und Mg_3Sb_2 enthält 39.5 % Sb und schmilzt bei 627°. Das Eutektikum zwischen Mg_3Sb_2 und Sb enthält 97.5 % Sb und schmilzt bei 594°; es zeigt eine schöne, lamellare Struktur. Die Legierungen zwischen Mg und Mg_3Sb_2 werden mit zunehmendem Sb-Gehalt spröder; sie lassen sich gut sägen und feilen. Diejenigen mit mehr Sb, als der Zus. Mg_3Sb_2 entspricht, sind außerordentlich spröde und sehr brüchig. GRUBE (*Z. anorg. Chem.* 49, (1906) 87).

B. Mg_3Sb_2. — Stahlgraue Kristallnadeln, die eine Länge bis zu ½ cm erreichen. Der Regulus der frisch dargestellten Verb. ist mit zahlreichen Bläschen durchsetzt und leicht zu pulvern. Schmp. 961°. Zerfällt an der Luft nach einiger Zeit unter B. eines grauschwarzen Oxydpulvers. GRUBE.

II. Magnesiummetaantimonat. $Mg(SbO_3)_2$ *mit* 10 *oder* 12 *Mol.* H_2O. — Vgl. S. 694. — Versetzt man eine h. Lsg. von $Na_2H_2Sb_2O_7$ mit $MgSO_4$, so entsteht kein Nd., erst beim Erkalten der Fl. scheidet sich das Mg-Antimonat kristallinisch aus. HEFFTER. Auch aus einer mit einem Mg-Salz versetzten Lsg. von NH_4SbO_3 (S. 697) kristallisiert das Salz erst im Laufe einiger Tage. RASCHIG (*Ber.* 18, (1885) 2743). Dagegen wird die konz. Lsg. von $KSbO_3$ (S. 784) durch Mg-Salze sofort kristallinisch gefällt. HEFFTER. Nach HAUSHOFER (*Z. Kryst.* 4, (1880) 52) entsteht beim Versetzen einer Lsg. von $MgSO_4$ mit $KSbO_3$ bei gewöhnl. Temp. ein geringer, flockiger Nd., und erst nach einiger Zeit scheidet sich das kristallisierte Salz

aus. — Dimorph; hexagonal und (wahrscheinlich) monoklin. Die hexagonale Form, die überhaupt vorwiegt, erhält man allein durch Fällung des Salzes bei 80 bis 100° oder durch Abkühlung der Lsg. auf 0°. Die monokline Modifikation allein darzustellen gelang nicht. Das hexagonale Salz bildet sehr kleine, stark glänzende Täfelchen der Kombination Basis und Prisma, welche oft kugelförmig oder rosettenförmig vereinigt sind. Die monoklinen, schiefprismatischen Kriställchen sind oft büschelförmig oder sternförmig verwachsen. HAUSHOFER. ROSE (*Pogg.* **86**, (1852) 444) fand an dem von HEFFTER dargestellten Salze nur die hexagonale Form, während WACKENRODER (*Arch. Pharm.* **34**, (1843) 279) die monokline Modifikation unter den Händen gehabt zu haben scheint. Isomorph mit dem hexagonalen sind die Antimonate des Zn, Co und Ni. ROSE, HAUSHOFER. — Enthält lufttrocken 10 Mol. H_2O, HAUSHOFER; 12 Mol., HEFFTER. Verliert bei 100° ohne Veränderung seiner äußeren Beschaffenheit 3 Mol. H_2O, HAUSHOFER. Verliert bei 100° 24.82 % H_2O, bei 200° 32.29 %, bei 300° 33.39, beim Glühen, ohne die Glimmerscheinung zu zeigen, 36.55 % H_2O. Durch Glühen mit NH_4Cl läßt sich aus diesem Salze nicht das gesamte Sb vertreiben (vgl. S. 695) HEFFTER.

			HAUSHOFER.			HEFFTER. a)	HEFFTER. b)
MgO	40	7.41	7.39	MgO	7.26	6.79	6.87
Sb_2O_5	320	59.26	50.52	Sb_2O_5	56.43	55.88	55.98
$10H_2O$	180	33.33	33.07	$12H_2O$	36.31	36.55	36.55
$Mg(SbO_3)_2,10H_2O$	540	100.00	99.98	$Mg(SbO_3)_2,12H_2O$	100.00	99.22	99.40

a) enthielt außerdem 0.50, b) enthielt 0.20 % Na_2O, obwohl die betreffenden Proben gut kristallisiert waren. HEFFTER.

III. Magnesiumsulfantimonat. — Durch Behandeln von Sb_2S_5 mit einer durch Einleiten von H_2S zu in W. verteiltem $Mg(OH)_2$ entstehenden Lsg. von $Mg(SH)_2$ erhält man eine gelbe Lsg. des Sulfantimonats. Dieselbe kristallisiert nicht. A. fällt daraus einen pomeranzenfarbenen Körper von annähernd der Zus. $Mg_3(SbS_4)_2$. Die Lsg. enthält $Sb_2S_5 : MgS$ im Verhältnis 1 : 2.58. RAMMELSBERG (*Pogg.* **52**, (1841) 193).

IV. Antimon, Magnesium und Halogene. — A. *Magnesiumchlorid-Antimontrichloride.* Die Existenz einer Verb. von $MgCl_2$ mit $SbCl_3$ wurde bereits erwähnt von POGGIALE (*Compt. rend.* **20**, (1845) 1180; *Ann.* **56**, (1845) 244).

a) $MgCl_2,2SbCl_3,10H_2O$. — Man dampft eine chlorwasserstoffsaure Lsg. berechneter Mengen der Komponenten auf dem Wasserbade so weit ein, daß sie beim Abkühlen auf ca. 40° sirupös wird. Die M. erstarrt dann bei völligem Abkühlen zu einem langfaserigen, asbestähnlichen, festglänzenden Kristallaggregat, das, noch bevor völlige Erstarrung eingetreten ist, auf Thon von der Mutterlauge zu befreien ist. Ist diese völlig entfernt, so ist der Körper an der Luft einigermaßen haltbar, und zerfließt erst in mehreren Stunden, anderenfalls ist er höchst hygroskopisch. — Schmilzt schon in sehr gelinder Wärme, zersetzt sich mit W., ist in HCl äußerst lösl. EPHRAIM (*Ber.* **36**, (1903) 1823).

		EPHRAIM.	
Mg	3.17	3.45	
Sb	33.01	32.68	33.58
Cl	39.07	39.24	
H_2O	24.75		
$MgCl_2,2SbCl_3,10H_2O$	100.00		

b) $MgCl_2,SbCl_3,5H_2O$. — Man vermischt die heiße chlorwasserstoffsaure Lsg. berechneter Mengen der Komponenten. Entsteht auch bei Anwendung von 2 Mol. $SbCl_3$ auf 3 Mol. $MgCl_2$. — Kristallisiert beim Erkalten, bei langsamer Kristallisation in farblosen Kristallblättern oder mehrere cm großen Platten; bei gestörter Kristallisation in kleinen, aber wohlausgebildeten Kristallen von der Form eines von der Seite gesehenen Feldspatkristalls. Aus HCl umkristallisierbar, an der Luft zerfließend. Wird durch

W. zersetzt. — Stößt beim Glühen Sb-haltige Dämpfe aus, doch bleibt ein Teil des Sb in dem Glührückstand zurück. EPHRAIM.

		Ephraim.	
Mg	5.84	5.54	
Sb	29.16	29.28	28.84
Cl	43.13	42.79	
H_2O	21.87		
$MgCl_2,SbCl_3,5H_2O$	100.00		

B. *Magnesiumpyrochlorantimonat.* $MgSbCl_7,9H_2O$. ($MgCl_2, SbCl_5, 9H_2O$). — Darst. und Eigenschaften vgl. S. 749. — Kristallisiert sehr leicht aus Lsgg., welche $SbCl_5$ und $MgCl_2$ im Verhältnis 1 : 1 bis 1 : 1.5 enthalten. Grünlichgelbe, taflige, hygroskopische Kristalle. WEINLAND u. FEIGE (*Ber.* **36**, (1903) 253). Triklin; a : b : c = 0.714 : 1 : 2.595; $\alpha = 100°22'$; $\beta = 88°3'$; $\gamma = 91°16'$. Beobachtete Formen a{100}, m{110}, μ{1$\bar{1}$0}, o{111}, ω{1$\bar{1}$0}. Tafelig nach a. (1$\bar{1}$0) : (100) = *69°39'; (100) : (110) = *61°37'; (100) : (1$\bar{1}$1) = 76°15'; (100) : (111) = 75°30'; (110) : (111) = *57°25'; (110) : (010) = 27°6'. STEINMETZ. GROTH (*Chem. Kryst.* I, 582). — WEINLAND u. SCHLEGELMILCH (*Ber.* **34**, (1901) 2633) hatten der Verb. die Zus. $MgSbCl_7,MgSbCl_6(OH),17H_2O$ zugeschrieben. — $AgNO_3$ fällt aus der Lsg., auch bei Zusatz von HNO_3, mindestens 1.5 At. Cl sofort. WEINLAND u. SCHMID (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 50).

		Weinland u. Feige.	
Mg	4.39	4.35	4.36
Sb	21.68	21.67	21.67
Cl	44.72	44.10	44.14
H_2O	29.21	29.7	
$MgSbCl_7,9H_2O$	100.00		

C. *Magnesiumbromid-Antimontribromid.* $MgBr_2,SbBr_3,8H_2O$. — Darst., Form und Verhalten sind dieselben wie beim $CaBr_2$-Doppelsalz (S. 837). BENEDICT.

		Benedict.
Mg	3.54	4.06
Sb	17.40	17.15
5Br	58.07	58.09
$8H_2O$	20.99	20.95
$MgBr_2,SbBr_3,8H_2O$	100.00	100.25

V. **$Mg(NO_3)_2,4K(SbO)H_4C_4O_6,H_2O$.** — Durch Eindampfen der Lsg. der Komponenten bei Ggw. von überschüssigem $Mg(NO_3)_2$ bei ca. 60°. Zerfällt beim Umkristallisieren aus Wasser. TRAUBE (*N. Jahrb. Miner. 8. Beilagebd.* (1893) 526). Vgl. die völlig analoge Verb. $NaNO_3,2K(SbO)H_4C_4O_6$ (S. 827). MARTENSON. — Rhombisch bisphenoidisch. 0.9475 : 1 : 0.4968. Beobachtete Formen: a{100}, b{010}, r{101}, q{011}, p{110}, t{560}. (101) : (10$\bar{1}$) = *55°20'; (011) : (010) = *63°35'; (101) : (011) = 37°28½'; (110) : (1$\bar{1}$0) = 86°45'. TRAUBE.

getrockn. bei 120°	Martenson. gefunden.		berechnet.	Traube. gefunden.
K_2O	12.02	K	9.56	9.32
MgO	6.47	Mg	3.12	2.94
Sb_2O_3	37.55	Sb	29.90	30.09
Weinsäurerest	33.70	H_2O	2.21	2.41

Antimon und Beryllium.

I. **Berylliumantimonat.** $Be(SbO_3)_2,6H_2O$. — (*Metaverbindung?* vgl. S. 694). Zu einer siedenden Lsg. von $Na_2H_2Sb_2O_7$ wird überschüssiges $BeSO_4$ hinzugefügt. Der entstehende flockige Nd. setzt sich rasch ab und läßt sich gut auswaschen. — Weißes Pulver. Enthält lufttrocken 6 Mol., bei 100° getrocknet 4 Mol. H_2O. Gef. 16.71 %; ber. 17.27 %. Verliert bei allmählich gesteigerter Temp. folgende Wassermengen in %:

Temp.	125°	175 bis 225°	250°	300°	beim Glühen
%	4.56	7.01	7.71	10.56	16.71.

Bei 300° getrocknet enthält das Salz demnach noch 6.88 % H_2O, was etwa $1^1/_2$ Mol. entspricht, ber. 7.26. Hieraus lassen sich keine Schlüsse auf die Konstitution ziehen. Die obige Formel eines Metaantimonats wird ihm wegen seiner Analogie mit den Antimonaten anderer, zweiwertiger Metalle beigelegt. — Etwas lösl. in h. W., HCl löst beim Erwärmen leicht. Ebel (*Inaug.-Dissert. Berlin* **1890**; *C.-B.* **1891**, II, 414; *Ber.* **22**, (1899) 3044).

		Ebel. Lufttrocken.	
BeO	5.59	5.62	5.53
Sb_2O_5	70.59	70.17	69.69
$6H_2O$	23.82	24.21	24.78
$Be(SbO_3)_2,6H_2O$	100.00	100.00	100.00

II. Antimon, Beryllium und Halogene. A. *Berylliumchlorid-Antimontrichlorid.* $BeCl_2,SbCl_3$. a) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Die sirupdicke, chlorwasserstoffsaure Lsg. von je 1 Mol.-Gew. der Komponenten scheidet nach mehrwöchentlichem Stehen im Vakuum über H_2SO_4 einen Kristallbrei aus, der zuweilen faserige Struktur besitzt. Außerordentlich hygroskopisch, von der Mutterlauge kaum völlig trennbar. Aeußerst ll. in HCl, wird durch W. zersetzt. Verhält sich im übrigen wie das Li-Salz (vgl. S. 813) und das Mg-Salz (vgl. S. 839). Ephraim (*Ber.* **36**, (1903) 1822).

		Ephraim.
Be	2.49	2.41
Sb	33.22	32.91
Cl	49.13	49.73
H_2O	15.16	
$BeCl_2,SbCl_3,3H_2O$	100.00	

b) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Wie a), jedoch aus einer Lsg. von 2 Mol. $SbCl_3$ und 3 Mol. $BeCl_2$. Ephraim.

		Ephraim.
Be	2.38	2.53
Sb	31.70	31.62
Cl	46.89	46.69
H_2O	19.03	
$BeCl_2,SbCl_3,4H_2O$	100.00	

B. *Berylliummetachlorantimonat.* $Be(SbCl_6)_2,10H_2O$. — Darst. aus 1 Mol. $SbCl_5$ und 1.5 Mol. $BeCl_2$ nach S. 749; daselbst auch Eigenschaften. Kleine, gelbliche, sehr hygroskopische Nadeln. Weinland u. Feige (*Ber.* **36**, (1903) 252).

		Weinland u. Feige.	
Be	1.06	1.31	1.12
Sb	28.13	28.07	28.29
Cl	49.75	49.42	49.48
H_2O	21.06	21.6	
$Be(SbCl_6)_2,10H_2O$	100.00		

C. *Berylliumbromid-Antimonpentabromid.* $2BeBr_2,3SbBr_5,18H_2O$. — Darst. und Eigenschaften vgl. S. 760. Kristallisiert am besten aus einer mit viel Br versetzten Lsg. von $SbBr_3$ und $BeBr_2$ im Molekularverhältnis 3:4. Beim Verhältnis 1:1.5 scheidet sich $BeBr_2$ aus. Schwarze, glänzende Prismen, sehr zersetzlich. Weinland u. Feige.

		Weinland u. Feige.	
Be	0.82	0.82	0.81
Sb	16.24	16.32	16.30
Br	68.35	67.85	68.03
H_2O	14.59	15.0	
$2BeBr_2,3SbBr_5,18H_2O$	100.00		

D. *Berylliumjodid-Antimontrijodid.* — Kristallisiert aus einer Lsg. der Komponenten in HJ beim Verdunsten über H_2SO_4 in großen Prismen. Diese zerfließen sehr rasch an der Luft und verwittern im Exsikkator. Wird

durch W. zersetzt. Wegen der Unmöglichkeit, die Kristalle von der Mutterlauge zu befreien, wurde keine Analyse ausgeführt. WELKOW (*Ber.* **7**, (1874) 804).

III. Berylliumantimonyltartrate. a) $Be[(SbO)_2H_4C_4O_6]_2$(?). — Durch Kochen der ber. Menge von Sb_2O_3, $Be(OH)_2$ und Weinsäure. Glasige Masse. TOCZYNSKI (*Z. Chem.* **1871**, 277; *J. B.* **1871**, 573).

b) $Be_2Sb_2(H_2C_4O_6)_3$. — Durch Kochen von a) mit $Be(OH)_2$. Glasige Masse. TOCZYNSKI.

Antimon und Aluminium.

I. Antimonaluminium. — Erstarrungspunkte von von Sb-Al-Gemischen nach GAUTIER (*Compt. rend.* **123**, (1896) 109):

Gew. Proz. Al:	0	1.13	5.42	8.40	10.28	14.66	18.65	25	36.42
Erstarrungstemp.	632	630	855	945	1030	1048	1035	1010	983

Gew. Proz. Al:	54.47	60	66	68.52	84.89	91.9	100
Erstarrungstemp.	950	945	950	940	800	734	650

Diese Kurve zeigt zwei Maxima, das eine der Zus. AlSb, das andere der Zus. $Al_{10}Sb$ entsprechend. Eine Erstarrungskurve, welche derjenigen von GAUTIER parallel verläuft, jedoch um 30 bis 50° niedrigere Tempp. zeigt, fanden CAMPBELL u. MATHEWS (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 259). Auch liegen die Maxima an etwas anderer Stelle. Immerhin würde auch diese Kurve auf die Existenz zweier Verbb. deuten. Auffällig ist nur die eigentümliche Zus. der einen Verb., sowie die nicht übereinstimmenden Einzelwerte der Kurven, ferner, daß Schliffe außer Al- und Sb-Kristallen nur *eine* Kristallart zeigen. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* **48**, (1906) 53) hat nun, veranlaßt durch den vorliegenden Fall, theoretisch abgeleitet, daß Kurven mit scheinbar zwei Maximis entstehen, wenn die B. der Verb. aus den Komponenten nur *langsam* erfolgt und daß solche Kurven, je nach der Erhitzungsdauer verschiedene Temp.-Punkte verbinden. Durch Messung der Abkühlungsgeschwindigkeit von verschieden lange erhitzten Sb-Al-Legierungen wurde die theoretische Ableitung für den vorliegenden Fall bestätigt. Es gibt also nur e i n e Verb. zwischen Sb und Al, doch läßt sich deren Zus. nicht genau ermitteln.

Die folgenden Angaben können keine absolute Gültigkeit besitzen, sondern nur relative, da sich, wie erwähnt, die Verhältnisse in Sb-Al-Legierungen mit der Höhe der Temp. und der Erhitzungsdauer ändern. — Sb und Al mischen sich in geschmolzenem Zustande in jedem Verhältnis; aber bei langsamem Erkalten dieser Mischungen scheidet sich eine schwerer schmelzbare Legierung aus, während eine leichter schmelzbare flüssig bleibt. Sind in der geschmolzenen Metallmischung mehr als 18.4% Al enthalten (diese Zahl entspricht der Zus. AlSb), so reichert sich das Al in dem leichter schmelzbaren Teil an; sind weniger als 18.4% Al vorhanden, so geht seine Menge in dem leichter schmelzbaren Teil herunter. Es bildet sich um so weniger leichtschmelzende Legierung, je mehr die Zus. der Metallmischung der Formel SbAl entspricht, so daß man hieraus auf die Existenz einer Verb. SbAl schließen könnte (vgl. jedoch oben). Die Zus. der verschiedenen, auf diese Weise entstehenden Legierungen zeigt folgende Tabelle:

Gehalt der Mischung an Al in %	Zus. der schwerer schmelzbaren Legieruug.		Zus. der abgegossenen, leichter schmelzbaren Legierung.	
	Antimon.	Aluminium.	Antimon.	Aluminium.
36	72.75	27.25	45.0	55.0
29	73.25	26.75	68.25	31.75
23.5	79.00	21.00	72.25	27.75
20	80.58	19.42	81.65	18.35
15	84.77	15.23	87.02	12.98
8	92.45	7.55	94.40	5.60

Bei Mischungen, die mehr als 35% und weniger als 10% Al enthalten, gelingt es nur durch Saigerung, die beiden Legierungen zu trennen. Der Schmp. liegt am höchsten bei der Legierung AlSb, ALDER WRIGHT (*J. Soc. Chem. Ind.* **11**, 492; *C.-B.* **1892**, II, 314); bei 1078 bis 1080°, VAN AUBEL (*J. de Physique*, Apr. 1898; *C.-B.* **1898**, II, 1197); auch ROCHE (*Monit. scient.* [4] 7, 269; *C.-B.* **1893**, I, 924); vgl. jedoch oben.

Die Legierungen, welche weniger als 18,4% Al enthalten, sind kristallinisch und brüchig, die anderen sind schwammig. Sämtliche zerfallen an der

Luft (vgl. jedoch unten), namentlich aber die letzteren, unter Aufnahme von O zu einem schwarzen Pulver. Mit W. entwickeln sie H, nicht SbH_3. ALDER WRIGHT. — Legierungen, welche 6 oder 12 % Al enthalten, zeigen große Brüchigkeit und sind nicht homogen. HOEVELER (*Chem. Ztg.* **17**, (1893) 1000). — Solche mit weniger als 5 % Al sind härter, zäher, elastischer, mehr metallglänzend und gegen die Einw. der Luft weniger empfindlich als Al. Mit steigendem Sb-Gehalt nimmt die Härte zu, während die Festigkeit abnimmt und die Legierung zerreiblich wird; die Struktur wird hierbei kristallinisch. ROCHE. — Die Legierung der Zus. SbAl stellt eine dunkelgraue M. von kristallinischem Bruch dar. Die Hitze eines Perrot-Ofens genügt nicht zur Schmelzung (Schmp. vgl. oben). Sie verändert sich nicht an trockener Luft. Beim Erhitzen an der Luft verflüchtigt sich das Sb langsam und das Al oxydiert sich. W. zers. unter B. von SbH_3 (vgl. oben und S. 668). HCl, auch verd., wirkt heftig ein, indem sich unter Entw. von H und SbH_3 das Al völlig löst, während das Sb teils gelöst wird, teils metallisch zurückbleibt. — Legierungen mit höherem Sb-Gehalt lassen sich mit anderen Metallen, wie Ni, Fe, Cu, Ag, W usw. leicht zu homogenen Gemischen zusammenschmelzen. ROCHE.

Die Legierungen von der Zus.:	$SbAl_{30}$	$SbAl_{35}$	$SbAl_{38}$	$SbAl_{40}$
besitzen bei 23° das spez. Gew.:	2.736	2.700	2.662	2.598

Sie schmelzen bei 760 bis 730° und dehnen sich beim Erstarren aus. Wenig klingend, von ziemlich großkörnigem Bruch und höhliger Struktur. Ziemlich schwierig mit der Feile zu bearbeiten, wenig brüchig, ziemlich biegsam. Bei Schmelztemp. an der Luft unveränderlich, von graublauer Farbe. Zersetzen k. W. auch in Gestalt von Feilspänen nicht, jedoch ziemlich lebhaft bei 100°. — Heiße, konz. H_2SO_4 entwickelt H, SO_2 und S; verd. H_2SO_4, konz. HNO_3 in der Kälte, verd. HNO_3 in der Wärme, konz. HCl, konz. Königswasser in der Kälte greifen beide Metalle an; konz. KOH in der Kälte greift nur das Al an. PÉCHEUX (*Compt. rend.* **138** b, (1904) 1606).

II. Aluminiumantimonate. — Vgl. S. 694. — A. $AlSbO_4,4.5H_2O$. (*Aluminiumorthoantimonat*). — Man fügt zu einer siedend heißen Lsg. von 3 g $Na_2H_2Sb_2O_7$ eine solche von 2.5 g K-Al-Sulfat. Der entstehende, voluminöse Nd. läßt sich nur schwer auswaschen. — Weißes Pulver. — Enthält lufttrocken 4.5 Mol., bei 100° getrocknet 1.5 Mol. H_2O; gef. 11.38%; ber. 11.35% H_2O. Verliert bei allmählich gesteigerter Temp. folgende Wassermengen:

Temp.	125°	150 bis 200°	250°	300 bis 350°	beim Glühen
H_2O-Verlust in %	2.21	4.75	6.62	7.47	11.38.

Das bei 300 bis 350° getrocknete Salz enthält somit noch $^1/_2$ Mol. H_2O, gef. 4.22%; ber. 4.09%. — Ist geglüht schwach gelblich gefärbt. Das wasserhaltige Salz löst sich beim Erwärmen leicht in verd. HCl, das geglühte ist auch in konz. HCl nur unvollständig lösl. EBEL (*Dissert. Berlin*, **1890**; *C.-B.* **1891**, II, 414; *Ber.* **22**, (1889) 3044).

B. $Al(SbO_3)_3,15H_2O$. (*Aluminiummetaantimonat*). — In einer konz. Lsg. von $KSbO_3$ (S. 784) erzeugen K- oder NH_4-Al-Sulfat einen amorphen Nd., der bei mehrtägigem Verweilen in der Rk.-Fl. kristallinisch wird. — Weißes, kristallinisches Pulver. Enthält lufttrocken 15 Mol., bei 100° getrocknet 7 Mol., bei 150° 4.5 Mol., bei 200° 3 Mol. H_2O. Zeigt die Glimmerscheinung (vgl. S. 695). BEILSTEIN u. v. BLÄSE (*Bull. Acad. Pétersb. N. S.* **1**, 97, 201 u. 209; *C.-B.* **1889**, I, 803; **1890**, I, 350).

			BEILSTEIN u. v. BLÄSE.	
Al_2O_3	102.1	6.38	7.0	6.4
$3Sb_2O_5$	957.6	59.86	59.4	59.5
$30H_2O$	540	33.76	33.4	33.8
$Al(SbO_3)_3,15H_2O$	1599.7	100.00	99.8	99.7

III. Antimon, Aluminium und Halogene. A. *Aluminiumchlorid-Antimontrichlorid.* — Aus $SbCl_3$ und $AlCl_3$ ließ sich kein Doppelsalz erhalten. EPHRAIM (*Ber.* **36**, (1903) 1824).

B. *Aluminiummetachlorantimonat.* $Al(SbCl_6)_3,15H_2O$. ($AlCl_3,3SbCl_5,15H_2O$). Darst. und Eigenschaften vgl. S. 749. Am besten aus 1 Mol. $AlCl_3$ und 6 bis 12 Mol. $SbCl_3$. Gelblichgrüne, hygroskopische Nadeln. WEINLAND u. FEIGE (*Ber.* **36**, (1903) 254).

		WEINLAND u. FEIGE.	
Al	2.09	2.02	2.07
Sb	27.84	27.87	27.94
Cl	49.23	48.83	48.71
H_2O	20.84	21.3	
$Al(SbCl_6)_3,15H_2O$	100.00		

C. $2AlBr_3,5SbBr_5,24H_2O$. — Darst. und Eigenschaften vgl. S. 760. Am besten aus 6 Mol. $SbBr_3$ und 1 Mol. $AlBr_3$ in konz. HBr unter Zusatz von viel Brom. Schwarze, glänzende, dicke Prismen, weniger hygroskopisch als das Be-Salz. WEINLAND u. FEIGE.

		WEINLAND u. FEIGE.	
Al	1.52	1.53	1.57
Sb	16.86	16.92	16.90
Br	69.50	69.16	69.24
H_2O	12.12	12.5	
$2AlBr_3,5SbBr_5,24H_2O$	100.00		

D. *Aluminiumjodid-Antimontrijodid.* — Läßt sich wie das entsprechende Be-Salz (S. 841) erhalten und verhält sich ganz wie dieses, nur bildet es niedere Tafeln. WELKOW.

Antimon und Silicium.

A. *Antimonsilicid.* — Silicium gibt im elektrischen Ofen mit Sb eine Verb. VIGOUROUX (*Compt. rend.* **123**, 115; *J. B.* **1896**, 478).

B. *Antimonsiliciumfluorid.* — Scheidet sich bei langsamem Abdampfen in prismatischen Kristallen aus, welche an der Luft verwittern und bei Ggw. von überschüssigen SS. in W. l. sind. BERZELIUS.

Glasflüsse werden durch Antimonoxysulfide (vgl. S. 721 f.) gelb oder hyazinthrot gefärbt.

Antimon und Chrom.

K_2CrO_4 gibt mit chlorwasserstoffsauren Lsgg. von Sb_2O_3 einen braungelben Nd., der sich im Ueberschuß des $SbCl_3$ mit grüner Farbe löst, THOMSON; jedenfalls infolge einer Reduktion der H_2CrO_4. Vgl. die Oxydation von Sb_2O_3 durch H_2CrO_4 S. 684.

A. *Chromimetaantimonat.* $Cr(SbO_3)_3,14H_2O$. — Vgl. S. 694. — Chromalaun erzeugt in einer Lsg. von $KSbO_3$ (S. 784) einen bläulichgrünen Nd., der sich rasch absetzt und gut auswaschen läßt. Er wird beim Erhitzen grau, ohne die Glimmerscheinung zu zeigen. BEILSTEIN u. v. BLÄSE.

			BEILSTEIN u. v. BLÄSE.	
Cr_2O_3	152.9	9.47	9.50	9.00
$3Sb_2O_5$	957.6	59.31	58.81	
$28H_2O$	504.0	31.22	31.04	31.18
$Cr(SbO_3)_3,14H_2O$	1614.5	100.00	99.35	

B. *Chromsulfantimonat* (?). — Der durch Chromalaun in einer Lsg. von Na_3SbS_4 unter Entw. von H_2S hervorgebrachte, orangerote Nd. ist wohl ein Gemenge von Sb_2S_5 und $Cr(OH)_3$. RAMMELSBERG (*Pogg.* **52**, (1841) 236).

C. *Chromimetachlorantimonat.* $Cr(SbCl_6)_3,13H_2O$. ($CrCl_3,3SbCl_5,13H_2O$). — Aus einer Lsg. von $SbCl_5$ und $CrCl_3$ im Verhältnis von 12 : 1 Mol. Weiteres über Darst., Eigenschaften und Konstitution vgl. S. 749. Grauviolette, flache, hygroskopische Nadeln. Die Lsg. in verd. HCl ist blauviolett und wird beim Erwärmen grün. WEINLAND u. FEIGE (*Ber.* **36**, (1903) 253).

		Weinland u. Feige.	
Cr	4.05	4.16	4.10
Sb	28.08	28.10	28.17
Cl	49.65	49.32	49.36
H_2O	18.22	18.4	
$Cr(SbCl_6)_3,13H_2O$	100.00		

D. *Chromiorthochlorantimonat.* $Cr^{III}SbCl_8,10H_2O$. ($CrCl_3,SbCl_5,10H_2O$). — Aus 1 Mol. $SbCl_5$ und $^1/_3$ Mol. $CrCl_3$; weiteres über Darst., Eigenschaften und Konstitution vgl. S. 747 ff. — Grüne hygroskopische Blätter. Weinland u. Feige; kompakte, dunkelgrüne, rhomboidale Kristalle. Pfeiffer (*Z. anorg. Chem.* **36**, (1903) 350). Die Lsg. in verd. HCl ist grün, aus der mit Weinsäure versetzten Lsg. fällt $AgNO_3$ erst nach einiger Zeit das gesammte Cl, wobei sich die Lsg. violett färbt. Weinland u. Feige (*Ber.* **36**, (1903) 254).

		Weinland u. Feige.		Pfeiffer.	
Cr	8.19	8.28	8.24	8.23	
Sb	18.91	19.02	19.06		
Cl	44.58	44.42	44.28	45.09	45.11
H_2O	28.32	28.7			
$CrSbCl_8,10H_2O$	100.00				

Antimon und Wolfram.

I. Antimonosowolframate. A. *Allgemeines.* — Frisch gefälltes Sb_2O_3 oder Antimonoxychlorid lösen sich in der Siedehitze langsam in Na_2WO_4. Die Lsg. ist gelb und gibt beim Verdunsten eine ebenso gefärbte, gummiartige Masse. Dabei scheidet sich zuweilen kristallinisches Sb_2O_3 aus. Versetzt man die konz., so bereitete Lsg. mit ebenfalls konz. Lsgg. von K- oder NH_4-Salzen (am besten Bromiden) so scheidet sich das K- bzw. NH_4-Salz als gelbes Oel aus. Zur Reinigung löst man dieses in wenig W. und fällt es wiederum mit einem K- bzw. NH_4-Salz. Eine Lsg. der so erhaltenen K-Verb., welche Sb_2O_3 und WO_3 — die Basis wurde nicht bestimmt — im Verhältnis 1 : 4 enthält, kann zur Darst. der anderen Salze dienen. — Die Alkalimetallverbb. stellen blaßgelbe, ölige Flüss. oder gummiartige MM. dar, die in W. sll. sind. Die Lsgg. absorbieren langsam O aus der Luft. Durch Br und Cl werden die Salze bei Ggw. von freiem Alkali leicht zu Antimonwolframaten (vgl. II) oxydiert. Außer diesen Alkalisalzen ist noch das feste Ba-Salz (vgl. B) bekannt. W. Gibbs (*Proc. Am. Acad.* **21**, 89; *Am. Chem. J.* **7**, 313 und 392; *J. B.* **1885**, 532). — Ueber die Arsenverbb. vgl. S. 593.

B. *Baryumantimonosowolframat.* $2BaO,3Sb_2O_3,11WO_3,18H_2O$. — Wird aus einer Lsg. von Natriumantimonosowolframat durch $BaCl_2$ als schwerer, hellgelber, undeutlich kristallinischer Nd. gefällt. Schmilzt unter h. W. zu einem hellgelben Oel, das sich in viel W. zu einer gelben, sauer reagierenden Fl. löst. Die Lsg. gibt mit $HgNO_3$, $AgNO_3$ und $TlNO_3$ hellgelbe, flockige Ndd. Gibbs.

				Gibbs.		
2BaO	306	7.57	84.42	7.54	7.53	84.37 (Diff.)
$3Sb_2O_3$	864	21.35		21.17	21.78	
$11WO_3$	2552	63.07		62.79	62.99	
$18H_2O$	324	8.00		8.00		
$2BaO,3Sb_2O_3,11WO_3,18H_2O$	4046	100.00				

II. Antimonwolframate. A. *Allgemeines.* — Gut charakterisiert sind von dieser Verb.-Klasse nur die beiden K-Salze C, a) und b). — Die Alkalisalze entstehen aus den Antimonosowolframaten (I) durch Oxydation, ferner durch Kochen von Antimonsäurehydrat mit sauren Wolframaten, schließ-

lich durch Einw. von WO_3 auf Antimonate. Das K-Salz 6 : 4 : 12 gibt mit $BaCl_2$, $AgNO_3$, $CuSO_4$ weiße kristallinische Fällungen, mit $HgNO_3$ einen gelben, flockig-kristallinischen Nd. GIBBS.

B. *Antimonwolframsäure.* $3H_2O,3Sb_2O_5,4WO_3,8H_2O$. — Zersetzt man das Ag-Salz mit HCl, so erhält man eine Lsg. der Säure, die bei Abwesenheit eines Ueberschusses von HCl im Vakuum über H_2SO_4 verdunstet, eine glasartige, völlig durchsichtige M. liefert. Diese verliert bei 100° nicht an Gewicht. HALLOPEAU (*Compt. rend.* **123**, (1896) 1065; *Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 170).

C. *Kaliumantimonwolframate.* a) $3K_2O,3Sb_2O_5,4WO_3,16H_2O$. — Man fällt Dimetaantimonat mit HCl, wäscht den entstehenden Nd. von Antimonsäurehydrat gut aus, gibt ev. KOH zur Neutralisation von noch vorhandener HCl hinzu und kocht einen Ueberschuß dieses Nd. mit $5K_2O,12WO_3,11H_2O$ mehrere Stunden lang. Die filtrierte Lsg. kristallisiert leicht beim Erkalten; in der Mutterlauge bleibt Metawolframat. — Kleine, traubenartige Massen, aus zahlreichen prismatischen Kristallen zusammengesetzt. Stark doppelbrechend. — An der Luft unverändert haltbar; in h. W. viel leichter l. als in k., daher gut umkristallisierbar. H_2SO_4, HCl oder HNO_3 geben langsam in der Kälte, schneller beim Kochen einen Nd. von gelbem Wolframtrioxydhydrat. — Verliert bei 100° 4.10 bis 4.55% H_2O, ber. für 6 Mol. 4.40%. Beim Schmelzen des wasserfreien Salzes mit einer gewogenen Menge Na_2CO_3 entweichen 17.90 bis 18.26% des Gewichtes des ersteren an CO_2. HALLOPEAU (*Compt. rend.* **123**, (1896) 1065).

		HALLOPEAU. Mittel.
$3K_2O$	11.47	11.30
$3Sb_2O_5$	39.06	39.07
$4WO_3$	37.75	37.77
$16H_2O$	11.72	11.74
$3K_2O,3Sb_2O_5,4WO_3,16H_2O$	100.00	99.88

b) $3K_2O,2Sb_2O_5,6WO_3,12.5H_2O$. — Man kocht $K_2H_2Sb_2O_7$ längere Zeit mit einer Lsg. von $5K_2O,12WO_3$, filtriert und läßt kristallisieren. — Farblose, körnige Kristalle. Ziemlich wl. in Wasser. GIBBS.

			GIBBS.	
$3K_2O$	288	11.14	11.16	
$2Sb_2O_5$	640	25.19	25.12	24.92
$6WO_3$	1392	54.81	55.04	
$12.5H_2O$	225	8.86	9.81	8.64
$3K_2O,2Sb_2O_5,6WO_3,12.5H_2O$	2540	100.00		

III. Antimonosophosphorwolframate. — Vgl. die As-Verbb. S. 598. — A. *Allgemeines.* — Man kennt ein kristallinisches K-Salz (vgl. B). Die Alkalimetallsalze bilden sich bei der Einw. von Phosphaten auf Antimonosowolframate (I), und beim Kochen von Phosphorwolframaten mit hydr. Antimonpentoxyd. GIBBS.

B. *Kaliumantimonosophosphorwolframat.* $12K_2O,5Sb_2O_3,6P_2O_5,22WO_3,48H_2O$. — Fügt man zu einer h. Lsg. von Na-Antimonosophosphorwolframat, dargestellt aus Antimonoxychlorid und $4Na_2O,10WO_3$ (vgl. oben, I, A.), eine solche von K-Phosphat, so scheidet sich ein hellgelber, kristallinischer Körper obiger Zus. aus. Unl. in k. und h. Wasser. GIBBS.

			GIBBS.	
$12K_2O$	1133	12.07	11.90	
$5Sb_2O_3$	1440	15.33	15.44	15.53
$6P_2O_5$	852	9.07	9.20	9.37
$22WO_3$	5104	54.34	54.23	
$48H_2O$	864	9.19	9.13 (Diff.)	
$12K_2O,5Sb_2O_3,6P_2O_5,22WO_3,48H_2O$	9393	100.00		

Antimon und Molybdän.

I. Antimonosomolybdate. A. *Allgemeines.* — Die Salze der Alkalimetalle bilden sich wie die entsprechenden Wolframate (S. 845). Dabei findet fast stets eine teilweise Reduktion der MoO_3 unter Grün- oder Blaugrünfärbung der Fl. statt. Man kennt nur ein kristallinisches NH_4-Salz (B). W. GIBBS (*Proc. Am. Acad.* **21**, 105; *Am. Chem. J.* **7**, 392; *J. B.* **1885**, 534). — Der von BERZELIUS als Antimonmolybdat beschriebene gelbe, pulverige, in h. W. lösl. Nd. ist jedenfalls ein Alkaliantimonosomolybdat.

B. *Ammoniumantimonosomolybdat.* $6(NH_4)_2O,3Sb_2O_3,17MoO_3,21H_2O$. — Kristallisiert aus einer Lsg. von Sb_2O_3 in $3(NH_4)_2O,7MoO_3$ in blaßgrünlich-gelben, körnigen Kristallen. Unl. in k. W. Die Mutterlauge des Salzes gibt mit $MnSO_4$ im Laufe eines Tages einen gelben, krist. Nd. GIBBS.

			GIBBS.
$6(NH_4)_2O$	312	7.79	7.55
$3Sb_2O_3$	864	21.59	21.65
$17MoO_3$	2448	61.18	61.32
$21H_2O$	378	9.44	9.48
$6(NH_4)_2O,3Sb_2O_3,17MoO_3,21H_2O$	4002	100.00	100.00

II. Antimonmolybdate. A. *Allgemeines.* — Von diesen Verbb., welche den P- und As-Molybdaten (S. 599ff.) nicht entsprechen, kennt man bisher nur ein NH_4-Salz (B). Namentlich scheint kein Analogon des gelben, in HNO_3 unl. $NH_4P(As)$-Molybdates (vgl. S. 611) zu existieren. — Die Alkalisalze bilden sich bei der Einw. von frisch gefälltem Antimonpentoxydhydrat auf saure Molybdate, oder bei derjenigen von MoO_3 auf Antimonate, sowie bei allmählichem Zusatz einer Lsg. von $SbCl_5$ in HCl zu einem basischen Molybdat. GIBBS.

B. *Ammoniumantimonmolybdat.* $5(NH_4)_2O,4Sb_2O_5,7MoO_3,12H_2O$. — Kristallisiert aus einer in der Siedehitze mit Antimonpentoxydhydrat gesättigten Lsg. von $3(NH_4)_2O,7MoO_3$ im Laufe von 24 Stunden. — Farblose, perlmutterglänzende, in h. W. ll. Kristalle. Verdampft man die wss. Lsg. zur Trockne, so scheint sich das Salz zu zersetzen: es hinterbleibt ein weißer, kristallinischer, in W. unl. Rückstand. Mit $MnSO_4$ gibt die wss. Lsg. nach einiger Zeit einen feinen, kanariengelben Nd. GIBBS.

			GIBBS.
$5(NH_4)_2O$	260	9.40	9.60
$4Sb_2O_5$	1280	46.31	46.24
$7MoO_3$	1008	36.47	36.52
$12H_2O$	216	7.82	7.64
$5(NH_4)_2O,4Sb_2O_5,7MoO_3,12H_2O$	2764	100.00	100.00

Antimon und Uran.

A. *Uranoantimonat.* — Mit HCl angesäuertes UCl_4 gibt mit überschüssigem $KSbO_3$ einen grünen, gelatinösen, im Ueberschuß des UCl_4 lösl. Nd. Dieser färbt sich beim Glühen gelbbraun. Lösl. in h. konz. HCl, aus welcher Lsg. durch W. Antimonpentoxydrat gefällt wird. HNO_3 bildet Uranylnitrat unter Abscheidung von Antimonpentoxydhydrat. Wss. KOH zers. in der Siedehitze den noch feuchten Nd. vollständig unter Abscheidung von UO_2, den getrockneten nur unvollständig. Gef. 43.94 % UO_2, 14.75 % H_2O; 50.31 % Sb_2O_3 (Rest); demnach verhält sich $Sb_2O_5 : UO_2 : H_2O = 3.66 : 3 : 19.1$. RAMMELSBERG (*Pogg.* **59**, (1846) 27).

B. *Uranylsulfantimonat.* — Eine Lsg. von Ammoniumuranylchlorid wird durch Na_3SbS_4 gelbbraun gefällt. RAMMELSBERG (*Pogg.* 52, (1841) 236).

C. *Uranylantimonyltartrat.* $UO_2(SbO.H_4C_4O_6)_2,8H_2O$. — Man mischt die k. wss. Lsg. von $UO_2(NO_3)_2$ und Kaliumantimonyltartrat, löst den entstehenden, hellgelben, gallertartigen Nd. in h. W. und erhält bei langsamem Abkühlen sogleich Kristalle, bei raschem erst einen amorphen Nd., der sich jedoch nach einiger Zeit in gelbe, seideglänzende, strahlig vereinigte Nadeln verwandelt. Dieselben erhält man auch beim Erkalten der gemischten h. Lsgg. von 3 T. Brechweinstein und 1 T. $UO_2(NO_3)_2$. — Das lufttrockene Salz verliert im Vakuum über konz. H_2SO_4 11.76 %, bei 200° im trockenen Luftstrom 18.83 % H_2O. Bei 210° erleidet es keinen weiteren Verlust, zeigt aber einen schwachen Geruch nach gebranntem Zucker. Das im Vakuum getrocknete Salz verliert bei 200° im trocknen CO_2-Strom 7.95 %, dann bei 242° unter starker Bräunung und Caramelgeruch 2 % und bei 270° unter noch stärkerer Bräunung noch mehr H_2O; immer aber enthält der Rückstand noch H, da sich beim Glühen im Glasrohr H_2O absetzt. Hierbei bleibt ein Gemenge von UO_2, Sb und C zurück, welches sich auch nach völligem Erkalten an der Luft entzündet und mit lebhaftem Glanze verbrennt. — Löst sich in h. W. mit schön gelber Farbe, scheidet sich aber beim Erkalten fast völlig wieder aus, so daß die Fl. fast farblos wird. PÉLIGOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **12**, (1844) 566; auch *J. prakt. Chem.* **35**, (1845) 157).

	An der Luft getr., nicht verwittert.	PÉLIGOT.
UO_3	28.2	28.3
Sb_2O_3	29.9	30.3
C	9.4	9.6
H	2.5	2.4
O	30.0	30.3
$UO_2(SbO.H_4C_4O_6)_2,8H_2O$	100.0	100.0

	Verwittert oder im Vakuum getrocknet.	PÉLIGOT.
UO_3	32.2	32.2
Sb_2O_3	34.2	33.7
C	10.7	11.0
H	1.3	1.3
O	21.6	21.7
$UO_2(SbO.H_4C_4O_6)_2,2H_2O$	100.0	100.0

	Bei 200° getrocknet.	PÉLIGOT.	
UO_3, Sb_2O_3, O	87.85	87.69	87.80
H	0.48	0.68	0.72
O	11.67	11.63	11.48
$UO_2(SbO.H_4C_4O_6)_2$	100.00	100.00	100.00

Antimon und Vanadin.

A. *Antimonvanadat.* — In einer Lsg. von Kaliumantimonyltartrat erzeugt NH_4VO_3 ein gelbrotbraunes „Gerinnsel", welches sich beim Schütteln mit derselben Farbe in der Fl. löst. PRIDEAUX, 5. Aufl. d. B. II, 792. — Nach GIBBS (*Proc. Am. Acad.* **21**, 69; *Am. Chem. J.* **7**, 209; *J. B.* **1885**, 530) ist die Existenz von, den Arsenvanadaten (vgl. S. 627 u. 629) entsprechenden Antimonvanadaten und Antimonvanadylvanadaten wahrscheinlich.

B. $VBr_4,SbBr_3,7H_2O$. — Kristallisiert aus einer mit viel Br versetzten Lsg. von 1 Mol. $SbBr_3$ und 1 Mol. Vanadinsäure in konz. HBr beim Verdunsten über H_2SO_4. Schwarze, flache, zugespitzte, hygroskopische Prismen, in Weinsäure mit blauer, in HCl mit grüner Farbe lösl. Zersetzt sich mit W. unter Abscheidung eines weißen Nd., der aus antimoniger und Antimonsäure besteht; die Fl. färbt sich hierbei blau. Die grüne, chlorwasserstoffsaure Lsg. wird durch H_2S blau, wobei ein Antimonsulfit gefällt wird, das beim Erhitzen im CO_2-Strom nur wenig S verliert. WEINLAND u. FEIGE (*Ber.* **36**, (1903) 260).

		WEINLAND u. FEIGE.	
Sb	14.03	14.12	14.15
V	5.97	5.86	5.84
Br	65.29	64.96	64.94
H_2O	14.71	15.13	15.22
$VBr_4,SbBr_3,7H_2O$	100.00	100.07	100.15

Antimon und Mangan.

A. *Antimonmangan.* — Bildet sich beim Erhitzen von Sb mit Mn_3C. TROOST u. HAUTEFEUILLE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 9, (1876) 65). Nach dem aluminothermischen Verfahren dargestellt ist es weniger magnetisch als Manganborid. WEDEKIND (*Z. Elektrochem.* **11**, 850; *C.-B.* **1906**, I, 124).

B. *Manganoantimonat.* $Mn(SbO_3)_2$ *mit* 5, 6 *bzw.* 7 *Mol.* H_2O. — Durch Fällung einer sd. h. Lsg. von 3.0 g $Na_2H_2Sb_2O_7$ mit 2.0 g $MnSO_4$ erhält man das Salz mit 5 Mol. H_2O. EBEL. Durch Fällen der wss. Lsg. von Sb_2O_5 (vgl. S. 693) mit Manganoacetat dasjenige mit 6 Mol. H_2O. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 56). Durch Versetzen einer Lsg. von $KSbO_3$ mit $MnSO_4$ dasjenige mit 7 Mol. H_2O. BEILSTEIN u. v. BLÄSE. — Schneeweiß, luftbeständig, wird bei mäßigem Glühen ohne Erglimmen weiß, BERZELIUS. Weißes, amorphes Pulver, welches sich an der Luft rötlichgrau färbt, EBEL, und beim Erhitzen unter Erglühen schwarz wird. BEILSTEIN u. v. BLÄSE. Gelber Nd., der beim Trocknen dunkel wird und zu einem hellgelben Pulver zerfällt. SENDERENS. — Das Salz von SENDERENS enthielt 22.19 % H_2O, ber. für 6 Mol. 21.64. Es verlor über H_2SO_4 4 Mol. H_2O, den Rest unterhalb 300° und wurde bei Rotglut unter Zers. vollständig schwarz. Dasjenige von EBEL enthielt bei 100° getrocknet 2 Mol. H_2O; gef. 8.61 %, ber. 8.44 %. Es verlor sein W. schwieriger als das Salz von SENDERENS, nämlich:

bei Temp.	125°	150 bis 200°	250°	300 bis 350°	beim Glühen
Wasserverlust in %	2.63	5.49	5.82	6.15	8.61

Wl. in W. Das geglühte Salz wird von SS. nicht mehr zers. BERZELIUS. — EBEL hält sein Salz für ein Metaantimonat, da es schon, wenn es bei 150 bis 200° getrocknet ist, weniger als 1 Mol. H_2O (ber. für 1 Mol. 4.40 %) enthält, so daß es wahrscheinlich kein Konstitutionswasser besitzt. SENDERENS hält die von ihm dargestellte Verb. für ein Orthoantimonat und schreibt dieselbe $MnH_4(SbO_4)_2,4H_2O$.

	ber. für $4Mn(SbO_3)_2,19H_2O$	EBEL.	
MnO	14.90	15.18	15.11
Sb_2O_5	67.14	66 82	66.96
H_2O	17.96	18.00	17.93
	100.00	100.00	100.00

			BEILSTEIN u. v. BLÄSE.	
MnO	70.8	13.72	14.46	14.21
Sb_2O_5	319.2	61.86	61.08	61.26
$7H_2O$	126.0	24.42		
$Mn(SbO_3)_2,7H_2O$	516.0	100.00		

C. *Manganiantimonat.* — Ein solches ist der *Basilith* von der Sjögrube in Schweden. Er ist stahlblau, glänzend. Enthielt 13.09 % Sb_2O_3; 70.01 % Mn_2O_3; 1.91 % Fe_2O_3; 15.00 % H_2O, woraus sich die Formel $11Mn_2O_3,Sb_2O_5,21H_2O$ ableiten läßt. IGELSTRÖM (*Geol. För. Förh.* **14**, 307; *C.-B.* **1893**, I, 670); RAMMELSBERG (*Mineralchem.* 2. Ergh. **1895**, S. 185).

D. *Mangansulfantimonit.* $Mn_3Sb_2S_6$. — Aus einer verd. Lsg. (1 Mol. in 10 Lit.) von K_3SbS_3 bei Zugabe von MnO-Salz. — Schmutzigrosa, leicht oxydabel. Durch Zers. von $KMnSbS_3$ (vgl. G) mit W. in kristallinischer Form erhältlich. POUGET (*Compt. rend.* **129**, (1899) 103; *Ann. Chim. Phys.* [7] **18**, (1899) 552).

	berechnet.	POUGET. gefunden.
Mn	27.52	26.73
Sb	40 27	39.87

E. *Manganosulfantimonat.* — Eine Lsg. von Na_3SbS_4 gibt mit $MnSO_4$ zuerst eine schwach weiße Trübung, dann einen starken, rotbraunen Nd., der sich beim Erhitzen in der Fl. nicht verändert, aber beim Auswaschen und Trocknen infolge von Oxydation rötlich grau wird. RAMMELSBERG (*Pogg.* **52**, (1841) 235).

F. *Manganoselenantimonat.* — Natriumselenantimonat (vgl. S. 824) gibt mit MnO-Salzen einen braunen Nd. HOFACKER (*Ann.* **107**, (1858) 17).

G. *Kaliummangansulfantimonit.* $KMnSbS_3$. — Wie $Mn_3Sb_2S_6$ (vgl. D.), jedoch aus konz. Lsg. Anfangs fällt auch hier $Mn_3Sb_2S_6$, welches sich dann rasch umwandelt. — Kristallinischer Nd.; W. zersetzt leicht zu $Mn_3Sb_2S_6$.

	berechnet.	POUGET. gefunden.
K	12.58	8.80
Mn	17.74	20.50
Sb	38.71	38.34

Die Analysendifferenzen sind auf die teilweise Zers. durch W. zurückzuführen. POUGET.

H. $Mn(NO_3)_2,2K(SbO)H_4C_4O_6,H_2O$. — Analog der Verbindung $NaNO_3$, $2K(SbO)H_4C_4O_6$, (vgl. S. 827). — Aus W. bei 60° gut kristallisierend; blaßrötlich. MARTENSON, TRAUBE.

		TRAUBE. gefunden.
K	9.21	8.98
Mn	6.49	6.68
Sb	28.81	29.34
H_2O	2.12	2.40

J. *Mangan und Antimon enthaltende Eisenmineralien;* vgl. S. 644. — a) *Melanostibian.* — Ein Mangano-Ferroantimonit von der Sjögrube in Schweden. IGELSTRÖM (*Z. Kryst.* **21**, 246; *C.-B.* **1893**, I, 953).

b) *Manganostibiit, Hämatostibiit, Ferrostibian, Lamprostibian.* — Basische Mangano-Ferroantimonate, das erstere von der Mossgrube in Nordmarken, die anderen von der Sjögrube. IGELSTRÖM (*Geol. För. Förh.* **7**, 210; **8**, 179; **15**, 471; *Jahrb. Miner.* **1890**, I, 248; **1895**, II, 18); RAMMELSBERG (2. Erg.-Heft, 1895, S. 184 ff.).

c) *Magnetostibian.* — Ein Mangano-Ferro-Ferriantimonat von der Sjögrube. IGELSTRÖM (*Z. Kryst.* **23**, (1894) 212); auch RAMMELSBERG, a. a. O.

d) *Chondrostibian.* — Ein Mangani-Ferriantimonat von der Sjögrube. IGELSTRÖM (*Z. Kryst.* **22**, (1894) 43); RAMMELSBERG.

Antimon und Arsen.

A. *Antimonarsen.* a) *Natürliches.* — Im gediegenen Sb findet sich häufig As und ebenso im gediegenen As häufig Sb. Besonders As-reiche Sb-Varietäten heißen *Allemontit.* Dieser ist zinnweiß, in größerem oder geringerem Grade angelaufen, von körniger oder schaliger Struktur. D. 6.13, THOMSON, 6.203, RAMMELSBERG (*Pogg.* **62**, (1844) 137). Verliert beim Glühen im H-Strome sämtliches As. RAMMELSBERG Allemontit von Allemont besteht nach RAMMELSBERG aus 37.85% Sb und 62.15% As, was etwa der Formel $SbAs_3$ entspricht (ber. 34.74% Sb, 65.26% As). THOMSON fand einen Allemontit aus 46.61% Sb und 38.51% As bestehend. — Arsen in der Grube Palmbaum bei Marienberg enthält 8.00% Antimon, RAMMELSBERG und SCHULZ, ein feinkristallinisches, nierenförmiges As von Ophir-Mine in Kalifornien 9.18% Sb. GENTH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **33**, (1862) 190; *J. B.* **1862**, 705); ein solches aus dem Veltin 8.27% BIZARRI (*Gazz. chim. ital.* **15**, 349; *J. B.* **1886**, 2223).

b) *Künstliches.* — 7 T. Sb bilden mit 1 T. As eine graue, harte, sehr spröde, leicht flüssige Masse, BERGMAN (*Opusc.* **3**, 164), 15 T. Sb und 20 T. As liefern beim Erhitzen ohne Feuererscheinung 16.1 T. einer leicht schmelzbaren Legierung von der Struktur des Sb, aber etwas weißer als dies. GEHLEN. Durch Erhitzen von Sb und As unter einer Decke von B_2O_3 entsteht eine kristallinische, in der Farbe von Sb sehr wenig verschiedene Legierung, deren Zus. der Formel Sb_2As entspricht und welche D. 6.46 besitzt. DESCAMPS (*Compt. rend.* **86**, 1066; *J. B.* **1878**, 232). — Diese Legierungen verlieren beim Glühen im H-Strome sämtliches As; erhitzt man bei Luftabschluß, so ist zur völligen Verflüchtigung des As Weißglühhitze nötig. LIEBIG.

B. *Antimonarsenit.* — Scheidet sich aus der bei der Behandlung von Sb mit einer konz. Lsg. von Antimonsäure erhaltenen Fl. beim Verdünnen mit W. aus. BERZELIUS. Bildet sich auch beim Erhitzen von As mit Sb_2O_5 als durchsichtige, glasige, geschmolzene M. (5. Aufl. d. B.)

C. *Antimonarsensäure.* — Bildet sich beim Erhitzen eines As und Sb enthaltenden Körpers mit HNO_3; verdünnt man die dabei entstehende Fl. mit W., so scheidet sich

die Verb. aus. Weißes, in HCl und HNO_3 lösl. Pulver. Behandelt man den Verdampfungsrückstand der chlorwasserstoffsauren Lsg. wiederholt mit W., so findet völlige Zers. statt: H_3AsO_4 geht in Lsg. und Sb_2O_5 scheidet sich aus. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 22, (1823) 239; 25, (1824) 379).

D. *Antimonarsenat.* — Beim Versetzen einer chlorwasserstoffsauren Lsg. von $SbCl_3$ mit $KAsO_3$ entsteht ein weißer Nd. BERZELIUS.

E. *Antimonsulfarsenit.* — Morgenroter Nd., welcher leicht zu einer orangegefärbten, durchsichtigen Fl. schmilzt. BERZELIUS.

F. *Antimonsulfarsenat.* — Na_3AsS_4 bringt in Lsgg. von Sb_2O_3-Salzen einen braungelben, leicht schmelzbaren Nd. hervor. BERZELIUS.

G. *Antimonarsenkalium.* — Man erhitzt 2 T. Sb mit 1 T. As_2O_3 und 2 T. $KH_5C_4O_6$ zwei Stunden lang im verschlossenen Tiegel. Die Legierung wird durch W. unter Entw. von AsH_3 zers. SERULLAS (Lit. vgl. S. 643).

Fritz Ephraim.

Tellur.

MÜLLER VON REICHENSTEIN. *„Physikalische Arbeiten der einträchtigen Freunde in Wien"* **1783**, Stück 1 u. ff.; *„Abhandlungen einer Privatgesellschaft in Böhmen"*, Jahrg. **1**, Quart. 1, 2 u. 3.
KLAPROTH. *Crell. Ann.* 1798, **1**, 91; auch dessen *Beitr.* **3**, 1. — Ferner *Gilb.* **12**, (1802) 246.
H. DAVY. Tellurwasserstoff. *Phil. Transact.* **1810**, 27; auch *Schw.* **5**, (1812) 348 u. *Gilb.* **37**, (1811) 48.
BERZELIUS. *Schw.* **6**, (1812) 311; **34**, (1823) 78. — Sulfotellurite. *Pogg.* **8**, (1826) 411. — Tellur überhaupt. *Pogg.* **28**, (1833) 392; **32**, (1834) 1 u. 577.
OPPENHEIM. *Inaug.-Diss. Göttingen* **1857**; *J. prakt. Chem.* **71**, (1857) 266.
v. HAUER. *J. prakt. Chem.* **73**, (1858) 98.
BECKER. *Ann. Pharm.* **180**, (1876) 257.
WILLS. *J. Chem. Soc.* **35**, (1879) 704; *Ann.* **202**, (1880) 242.
KLEIN u. MOREL. *Bull. soc. chim.* [2] **43**, (1885) 198; *Compt. rend.* **99**, (1884) 326; **100**, (1885) 1140; *Ann. Chim. Phys.* [6] **5**, (1885) 59; **10**, (1887) 108.
BRAUNER. *Monatsh.* **10**, (1889) 411.
PŘIWOZNIK. *„Vorkommen von Tellur und Gewinnung aus seinen Erzen"* in *„Monographien der österreichischen Arbeit"*. *Wien* 1893. — *Oesterr. Z. Berg-Hütt.* **45**, (1897) 219.
STAUDENMAIER. *Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 189.
RETGERS. *Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 98; *Z. physik. Chem.* **8**, (1891) 72; **9**, (1892) 399; **12**, (1893) 598.
METZNER. *Compt. rend.* **124**, (1897) 32, 1448; **125**, (1897) 23; **126**, (1898) 1716; **127**, (1898) 54; *Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, (1898) 203—288.
J. F. NORRIS und Mitarbeiter. *Am. Chem. J.* **20**, (1898) 278; **23**, (1900) 105, 486; **26**, (1901) 318; **27**, (1902) 81, 95.
v. LENHER und Mitarbeiter. *J. Am. Chem. Soc.* **21**, (1899) 347; **22**, (1900) 28, 136; **24**, (1902) 188, 918; **25**, (1903) 730.
P. KÖTHNER. *Ann.* **319**, (1901) 1—58; *Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 403.
A. GUTBIER und Mitarbeiter. *Ber.* **34**, (1901) 2114, 2724; *Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 22; **31**, (1902) 331, 340; **32**, (1902) 31, 51, 91, 96, 108, 257, 260, 272, 292, 295; **37**, (1903) 152; **38**, (1904) 256; **40**, (1904) 260, 264; **41**, (1904) 448; **42**, (1905) 174, 177; *Ann.* **320**, (1902) 52; **342**, (1905) 266; *J. prakt. Chem.* [2] **71**, (1905) 54; *Sitzungsber. Physik.-Med. Soc. Erlangen* **37**, (1905) 270; *„Studien über das Tellur"* *Leipzig* 1902. (S. hierzu BRAUNER, *Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 374).
G. PELLINI. *Gazz. chim. ital.* **30**, (1900) II, 465; **32**, (1902) I, 131; **33**, (1903) I, 515; II, 35; **36**, (1906) II, 455, 465, 469; *Atti dei Linc.* [5] **12**, (1903) II, 312; **13**, (1904) II, 275; **15**, (1906) I, 629, 711; II, 46; *Ber.* **34**, (1901) 3807.

Sylvane, Tellurium. Tellure.

Uebersicht: A. *Geschichte*, S. 852. — B. *Vorkommen*, S. 853. — C. *Darstellung*, S. 854. — D. *Physikalische Eigenschaften*, S. 860. — E. *Chemisches Verhalten*, S. 865. — F. *Atomgewicht und Stellung im periodischen System*, S. 868. — G. *Allgemeines über die Verbb. des Tellurs.* a) Wertigkeit, S. 869. — b) Spektrum, S. 870. — c) Physiologische Wirkung, S. 870. — H. *Analytisches*, S. 871. — J. *Verwendung*, S. 872.

A. Geschichte. — MÜLLER v. REICHENSTEIN zeigte 1783 zuerst, daß das von den älteren Mineralogen als aurum paradoxum oder metallum problematicum beschriebene Gediegen-Tellur von Siebenbürgen ein eigentümliches von Wismut und Antimon, denen es am nächsten stehe, verschiedenes Metall enthalte. Diese Angabe wurde von BERGMANN (1783) und KLAPROTH (1798) bestätigt, welcher letztere dem neuen Elemente den Namen

Tellur verlieh. Den Tellurwasserstoff entdeckte H. DAVY (1810). Die Kenntnis der chemischen Natur des Tellurs verdankt man vorwiegend BERZELIUS. (H. KOPP.) Vgl. hierüber auch die Einleitung zu OPPENHEIM's Abhandlung (s. oben). — In neuerer Zeit wurden sehr zahlreiche Untersuchungen veranlaßt durch den Widerspruch zwischen dem Atomgewichte des Te und dessen Zugehörigkeit zur sechsten Gruppe des periodischen Systems der Elemente.

B. Vorkommen. — Findet sich nur an wenigen Stellen der Erde und in spärlicher Menge, so in Siebenbürgen, Ungarn, Böhmen, Nordwales, am Altai, in Japan, in Nord-Amerika (Colorado, Montana, Utah, Californien, Georgia, Nord-Carolina, Virginia), in Honduras, Mexico, Chile, Brasilien, in Australien und Tasmanien. Es kommt vor: als Gediegen-Tellur, sehr selten in Siebenbürgen, Colorado, meistens gewisse Metalle, wie Au, Ag, Cu, Pb, Fe, zuweilen Se (in größerer Menge, s. unter „Tellur und Selen") enthaltend; in Verbindung mit anderen Elementen, folgende Mineralien bildend (in alphabetischer Reihenfolge): *Altait* (Tellurblei) PbTe; *Arsenotellurit* soll eine Verb. von Te, As und S sein; s. auch HANNAY (*J. Chem. Soc.* [2] **11**, (1873) 989; *J. B.* **1873**, 1146); *Calaverit* $(Au,Ag)Te_2$; *Coloradoit* (Tellurquecksilber) HgTe; *Coolgardit* ist ein Gemisch von Coloradoit, Petzit, Calaverit und Sylvanit, SPENCER (*Mineralogical Magazine* **12**, Nr. 61); *Durdenit* ist ein wasserhaltiges Ferritellurit mit einem kleinen Se-Gehalt, wahrscheinlich das normale Salz $(TeO_3)_3Fe_2,4H_2O$; *Emmonsit* ist ein Ferritellurit von unbestimmter Zusammensetzung; *Ferrotellurit* ist wahrscheinlich ein Ferrotellurat $FeTeO_4$; *Gelberz* ist ein antimonhaltiges Tellurid von Au, Ag und Pb; *Goldschmidtit*, HOBBS, ist kristallographisch identisch mit Sylvanit (s. unten). CH. PALACHE (*Am. J. Sci.* (*Sill.*) [4] **10**, (1900) 419; *C.-B.* **1901**, I, 197). *Grünlingit*, dem Tetradymit sehr ähnlich, nach MUTHMANN u. SCHRÖDER (*Z. Kryst.* **29**, 140; *C.-B.* **1898**, I, 78) Bi_4S_3Te bzw. Bi(S,Te); *Henryit* ist ein Gemenge von Tellurblei und Pyrit; *Hessit* (Tellursilber, Tellursilberglanz), Ag_2Te, hexakisoktaedrisch; außerdem findet sich in der Natur auch rhombisches Ag_2Te; *Joseit* ist dem Tetradymit sehr ähnlich und entspricht der Formel Bi_3TeS, in welcher ca. $^1/_4$ des S durch Se ersetzt ist; *Kalgoorlit* ist ein Gemenge von Coloradoit, Petzit und Tellur, SPENCER (*Mineralogical Magazine* **12**, Nr. 61); *Krennerit* $(Au,Ag)Te_2$; *Magnolit* ist ein Merkurotellurat, Hg_2TeO_4; *Melonit* Ni_2Te_3; s. auch A. J. HIGGIN (*Z. Kryst.* **34**, 214; *C.-B.* **1901**, I, 909). *Montanit* ist basisches Wismuttellurat, wahrscheinlich von der Zus. $TeO_4[Bi(OH)_2]_2$; *Müllerin* ist ein Sb-haltiges Tellurid von Au, Ag und Pb; *Nagyagit* (Blättererz) $Au_2Sb_2Pb_{10}Te_6S_{15}$, rhombisch bipyramidal; *Petzit* (Tellurgoldsilber) $(Ag,Au)_2Te$; *Stützit* (Tellursilberblende), SCHRAUF, pseudohexagonale Kristalle mit höherem Gehalt an Ag, als der Formel Ag_2Te entspricht; *Sylvanit* (Schrifterz) $AuAgTe_4$, monokl. prism.; *Tapalpit* (Tellurwismutsilber), vielleicht $Bi(S,Te)_3Ag_3$; *Tellurit* (Tellurocker) TeO_2, rhombisch; *Tellurwismuthglanz*, Bi_2Te_3; *Tetradymit* (Schwefeltellurwismut), Bi_2Te_2S; *Wehrlit*, nach SIPÖCZ Bi_2Te_3 bzw. Bi_7Te_7Ag; *Weisstellur*, ein antimonhaltiges Tellurid von Au, Ag und Pb. Nach P. GROTH (*Tabellar. Uebersicht d. Mineralien*, 4. Aufl. 1898).

Das Gediegen-Wismut von Bolivia enthält zuweilen Te; so fand FORBES (*Phil. Mag.* [4] **29**, (1865) 1; *J. B.* **1865**, 866) in einem solchen vom Berge Illampu bei Sorata 5.9 %, GENTH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **28**, (1859) 247; *J. B.* **1859**, 769) 0.042 % Te. R. SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* [2] **23**, (1881) 78) fand in bolivianischem Wismut 0.14 % Te; auch käufliche Wismutpräparate (Subnitrat) enthalten Tellur. BRAITHWAITE (*Am. Drugg.* **1884**, Nr. 5), REISERT (*Deutsche Med.-Ztg.* **1885**, Nr. 16; *Wagners Jahresber.* **1885**, 175 u. 324), BROWNEN (*Pharm. J. Trans.* [3] **6**, 561; *J. B.* **1876**, 203), LETTS (*Pharm. J. Trans.* [3] **9**, 405; *J. B.* **1878**, 294). — Ueber den Nachweis von Te in Wismutsubnitrat mittels $SnCl_2$: BONZ u. SOHN (*Schweiz. Wchschr. f. Pharm.* **43**, 197; *C.-B.* **1905**, I, 1546).

Ein orangeroter Schwefel von Japan enthielt 0.17 % Tellur. DIVERS u. SHIMIDZU (*Chem. N.* **48**, (1883) 284; *J. B.* **1883**, 1828). Ferner wurde Te im Flugstaube von spanischen Pyriten (etwa 0.002 %), PLAYFAIR (*Chem. N.* **39**, (1879) 245; *J. B.* **1879**, 206) und in der Schwefelsäure und im Bleikammerschlamm der Schwefelsäure-Fabriken zu Osaka in Japan nachgewiesen. DIVERS, SHIMOSE (*Chem. N.* **44**, (1881) 229; **49**, (1884) 26; *J. B.* **1881**, 1346; **1884**, 1568).

Te findet sich in den Eruptionsprodukten der Insel Vulcano (Lipari). A. COSSA (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 205; *C.-B.* **1898**, II, 450).

Die Gold- und Silbererze von Colorado und anderen amerikanischen Fundorten führen häufig Tellur. WHITEHEAD (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, (1895) 889; *C.-B.* **1896**, I, 85). Amerikanische Silberbarren, die sehr spröde waren und beim Hämmern rissen, waren durch Te verunreinigt. C. VINCENT (*Bull. soc. chim.* [3] 27, (1902) 23; *C.-B.* **1902**, I, 521). — Te findet sich in australischen (tasmanischen) Bleierzen; bei der Verhüttung derselben in der Blei- und Silberhütte Pertusola (bei Spezia, Italien) findet sich im Werkblei, im Rohsilber und in der Glätte Tellur. HEBERLEIN (*Berg- u. Hüttenm. Ztg.* **54**, (1895) 41; *Inaug.-Diss. Basel* **1898**). Im Hüttensilber von Pertusola findet sich Platintellurid. C. ROESSLER (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 405; *C.-B.* **1898**, I, 313). — Ueber die Verhüttung tellurhaltiger Schwefelerze: THE INTRACTABLE ORE TREATMENT COMPANY (*D. R.-P.* 124886 (1899); *C.-B.* **1901**, II, 1031). — Ueber das Vorkommen und die Bestimmung von Te in Kupfer

aus Erzen von Colorado (zu etwa 0.08%): EGLESTON (*Chem. N.* **47**, (1883) 51; *J. B.* **1883**, 1676), in westamerikanischem Rohkupfer: E. KELLER (*J. Am. Chem. Soc.* **19**, (1897) 771; *C.-B.* **1897**, II, 1092); in elektrolytischem Kupferschlamm: V. LENHER (*J. Am. Chem. Soc.* **21**, (1899) 347; *C.-B.* **1899**, I, 1099).

Eine Zusammenstellung der bis zum Jahre 1873 in Nord-Amerika gefundenen und hauptsächlich von F. A. GENTH untersuchten Tellurmineralien hat BURKHART (*Jahrb. Miner.* **1873**, 476; *J. B.* **1873**, 1140) veröffentlicht, eine solche der Tellurerze von Siebenbürgen PŘIWOZNIK („*Vorkommen von Tellur und seine Gewinnung*", in „*Monographien der österreichischen Arbeit*", *Wien* 1893). Ueber den Gold-Tellurbergbau in Offenbanya in Siebenbürgen: *Berg- und Hüttenm. Ztg.* **48**, (1894) 321. Ueber das Vorkommen von Tellur und Telluriden (Calaverit, Sylvanit, Krennerit, Petzit, Hessit, Coloradoit, Altait) in den Goldlagerstätten des Kalgoorliebezirkes (Westaustralien): P. KRUSCH (*Z. prakt. Geolog.* **11**, 321, 369; *C.-B.* **1903**, II, 1203); J. L. SPENCER (*Z. Kryst.* **41**, 413; *C.-B.* **1906**, I, 268); von Colorado: CH. PALACHE (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **10**, (1900) 419; *Z. Kryst.* **34**, 539; *C.-B.* **1901**, I, 197); W. P. HEADDEN (*Proc. Color. Sci. Soc.* **7**, 141; *Z. Kryst.* **41**, 203; *C.-B.* **1905**, II, 1118). — Ueber die hüttenmännische Untersuchung von Tellurerzen: CH. H. FULTON (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 586; *C.-B.* **1898**, II, 733).

C. Darstellung. I. *Darstellung von Rohtellur.* a) *Im Grossen.* — Hierzu dient hauptsächlich Nagyager Tellurerz (Blättererz). — 1. Das gepochte „Tellur-Reicherz" mit einem Tellurgehalt von 4 bis 5% wird so lange mit H_2SO_4 von 66° Bé. erhitzt, bis kein SO_2 mehr entweicht und die Masse dickbreiig ist. Diese wird nach dem Erkalten mit chlorwasserstoffhaltigem W. (zur Fällung des Ag) vermischt und die Fl. zur Klärung bei Seite gestellt. Aus dem Filtrat wird mit Zn das Te gefällt. Der Tellurschlamm wird zunächst mit h. W., dann zur Entfernung des Zn mit verd. HCl, hierauf wieder mit W. gewaschen, getrocknet und im verschlossenen Porzellantiegel ohne Zuschlag eingeschmolzen. Dieses Rohtellur enthält etwa 73% Te, 13% Cu, 5% Pb, 1% Fe, 0.3% Zn, 0.41% As, 1.3% S, sowie SiO_2,CaO,MgO. HORN (*Z. angew. Chem.* **1888**, 157). Nach diesem Verfahren, welches LÖWE (*Ber. Wien. Akad.* **10**, (1853) 727; *J. prakt. Chem.* **60**, (1853) 163) ausarbeitete, wurde Te auf der Gold- und Silber-Hütte in Zalathna in Siebenbürgen bis gegen das Ende der 80er Jahre des vorig. Jahrh. dargestellt. Später wurden die Tellurerze nach Schemnitz gesandt und dort ebenfalls nach dem LÖWE'schen Verfahren auf Te verarbeitet; es wurde dort ein 28-, 40- und 60%iges Rohtellur gewonnen. PŘIWOZNIK. — Ein reineres Rohtellur wird in Schemnitz erhalten, seit SO_2 zur Fällung des Te angewendet wird. Die Tellurerze werden jetzt, wie oben angegeben, durch Erhitzen mit konz. H_2SO_4 (350 kg H_2SO_4 und 150 kg Erz) in gußeisernen Kesseln zersetzt und dann in ausgebleiten Kästen mit verd. HCl (20 kg konz. HCl und 250 bis 300 l W.) ausgelaugt, dann wird die Fl. durch Filterpressen gedrückt: der Rückstand wird auf güldisch Hüttensilber verarbeitet, aus der Lösung durch Einleiten von gasförmigem SO_2 (aus Bomben) in bleigefütterten Fällkästen das Te gefällt. Das Einleiten geschieht so lange, bis in einer Probe Na_2SO_3 und HCl keine Trübung mehr verursacht (2 bis 4 Tage). Das abgeschiedene Te wird in Steintöpfen dekantiert; es enthält 72 bis 85% Te und als Hauptverunreinigung Cu, das schwer zu entfernen ist. Der getrocknete Nd. wird in lutierten Thontiegeln unter der Muffel eines Probierofens mit verschiedenen Zuschlägen geschmolzen und in Stangen gegossen. J. FARBAKY (*Z. angew. Chem.* **1897**, 11; *C.-B.* **1897**, I, 344). — 2. Die „Tellurerzschliche" (von Nagyag) werden zunächst zur Entfernung von Karbonaten des Ca und Mg, sowie von Fe-, Mn-, Pb- und Sb-Verbb. mit HCl behandelt und dann mit Königswasser aufgeschlossen. Diese Operation, bei welcher ein Ueberschuß von HNO_3 vermieden werden muß, ist beendet, wenn der Rückstand fast weiß erscheint. Man fügt W. und ev. HCl hinzu, um die TeO_2 vollständig in Lsg. zu halten, und filtriert. Der Rückstand enthält AgCl, die Lsg. Te, Au, Sb, As, Cu, Mn, Fe, Pb und Se. Aus ihr wird zunächst das Au durch $FeSO_4$,$H_2C_2O_4$ oder Glycerin in möglichst neutraler Lsg. abgeschieden, dann wird SO_2 eingeleitet, wobei zuerst das Se als braun- bis scharlachroter Nd., hierauf das Te dunkelgrau gefällt wird.

Dieses wird in thönernen, bedeckten Tiegeln unter einer dünnen Schicht von NaOH eingeschmolzen. v. SCHRÖTTER (*Ber. Wien. Akad.* **1872**; *Ber.* **6**, (1873) 552); auch PŘIWOZNIK (*a. a. O.*). H. SCHNITZLER (*Dingl.* **211**, (1874) 484; *J. B.* **1874**, 209) erhielt nach diesem Verfahren aus 3000 g Tellurerz 240 g Te, 10 g tellurhaltiges Se, 128 g Au und 30 g Ag. — Das Verfahren von SCHWARZ (*Dingl.* **186**, (1867) 29), Aufschluß der Erze mit reiner konz. HNO_3, und dasjenige von HAUCH (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **1876**, 234), nach welchem die Erze geröstet werden, haben sich nach PŘIWOZNIK nicht bewährt.

Ueber die Abscheidung des Te aus *Kupferrückständen*: C. WHITEHEAD (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, (1895) 849; *C.-B.* **1896**, I, 86); E. KELLER (*J. Am. Chem. Soc.* **19**, (1897) 771; *C.-B.* **1897**, II, 1092); V. LENHER (*J. Am. Chem. Soc.* **21**, (1899) 347; *C.-B.* **1899**, I, 1099); F. D. CRANE (*Am. Chem. J.* **23**, (1900) 408; *C.-B.* **1900**, II, 9). — Ueber die Darst. aus *Wismuterzen und Wismut*: E. MATTHEY (*Proc. Roy. Soc.* **68**, (1901) 161; *C.-B.* **1901**, I, 1353); aus Tellur-Golderzen: PETTYBRIDGE (*U. S. A. Patent* 700037 u. 38; *Z. Elektrochem.* **9**, (1903) 213).

Aus den tellurhaltigen Produkten des *Blei- und Silberhüttenwerkes* Pertusola gewann K. B. HEBERLEIN (*Inaug.-Dissert. Basel* **1898**) das Te folgendermaßen: 1. Die tellurhaltigen Zinkdestillationsprodukte wurden zuerst durch Aussaigern des Zn unter möglichstem Luftausschluß angereichert, dann zur Beseitigung des ZnO und des Zn in Holzbottichen oder Steinguttöpfen mit verd. H_2SO_4 erwärmt (wobei neben H auch beträchtliche Mengen von AsH_3 entweichen!). Das zurückbleibende Rohtellur wurde durch Schlämmen von erdigen Bestandteilen befreit und enthielt dann neben 50 bis 60% Pb, 35 bis 40% Te. — 2. Die tellurhaltige Glätte, welche das Te als $PbTeO_3$ enthält, wird entweder mit Na_2CO_3 geschmolzen und mit W. ausgelaugt oder in gepulvertem Zustande mit heißer 10 bis 15%iger Sodalösung systematisch ausgelaugt. In beiden Fällen geht ein großer Teil (60 bis 70%) des Te in wasserlösl. Na_2TeO_3 über. Die Te-haltigen Karbonatlaugen läßt man unter Umrühren in verd. H_2SO_4 einlaufen, hebert die klare Lsg. von dem ausgeschiedenen $PbSO_4$ ab und fällt das Te durch SO_2. Der Te-Schlamm wird ausgewaschen, getrocknet und mit $^2/_5$ seines Gewichtes an Borsäure und KCl innig gemischt, in Thontiegeln festgestampft und unter einer starken Decke von KCl und NaCl im Koksofen allmählich geschmolzen und in Formen gegossen. Das so erhaltene Rohtellur enthielt ca. 90% Te. — 3. Die Ausbeute ist besser (80 bis 90%), wenn man die gemahlene Glätte mit wenig mehr als der theoretisch nötigen Menge konz. HCl zusammenrührt und den dicken Brei von $PbCl_2$ mit verd. H_2SO_4 wiederholt auslaugt. Die Lsgg. enthalten ca. 90% des Te, alles Cu, ziemlich viel Pb und alle übrigen in der Glätte enthaltenen Metalle. Te wird daraus durch SO_2 abgeschieden; besser ist es aber, die sauren Lsgg. mit NH_3 zu neutralisieren, wobei Te als $PbTeO_3$ ausfällt, welches mit konz. H_2SO_4 zersetzt wird. Aus dem bleifreien Filtrat erhält man mit SO_2 ein Rohtellur von über 99% Te. HEBERLEIN.

b) *Im Kleinen.* — α) *Aus Tetradymit*, ungefähr 60% Bi, 36% Te, 4% S, bisweilen auch Se, Ag und Gangart enthaltend. — 1. Das zerriebene, von den erdigen Teilen durch Waschen mit W. befreite Mineral wird mit gleich viel Na_2CO_3 oder K_2CO_3 und Olivenöl zu einer steifen Masse vermengt; diese wird in einem gut bedeckten Porzellantiegel zuerst vorsichtig bis zur Verkohlung des Oels, dann bis zur Weißglut erhitzt. Die im bedeckten Tiegel erkaltete Schmelze wird rasch gepulvert und das entstandene Kaliumtellurid mit ausgekochtem W. bei möglichstem Luftabschluß gelöst; der Rückstand besteht aus Bi, Kohle und sehr wenig Te. Aus der roten Lsg. wird durch Einblasen von Luft Te gefällt und auf einem Filter gewaschen; das gelbe Filtrat enthält noch etwas Se und Te, welche durch HCl gefällt werden können. Das Te wird zusammengeschmolzen und durch Destillation im Wasserstoffstrom in einer Porzellanröhre oder einer solchen aus schwerschmelzbarem Glas, BECKER (*Ann.* **180**, (1876) 257), von verunreinigendem Au, Fe, Cu und Mn befreit. BERZELIUS. Nach SCHULLER (*Ung. naturw. Ber.* **1**, 64; *J. B.* **1884**, 1550) läßt es sich im Vakuum leicht destillieren unter Hinterlassung der verunreinigenden Metalle. Das Schmelzen mit K_2CO_3 und Kohle dient überhaupt zur Reinigung des Te von S, Se und As. Das As verdampft dabei, während S und Se beim Durchleiten der Luft durch die Lösung gelöst bleiben. Durch Destillation läßt sich das Te nicht von diesen drei Elementen befreien. BERZELIUS. Nach WÖHLER geht bei der Destillation von selenhaltigem Te im Wasserstoffstrom zuerst das Se (und zwar vollständig) als H_2Se weg; auch durch längeres Erhitzen des selenhaltigen Te bis zum Schmelzen im Wasserstoffstrome läßt sich sämtliches Se als H_2Se entfernen. PŘIWOZNIK. —

2. Das fein gepulverte Material wird zur Entfernung begleitenden Calcits u. a. zuerst mit verd., dann mit konz. HCl behandelt. Der gewaschene Rückstand wird hierauf mit konz. HCl unter allmählichem Zusatz von HNO_3 so lange erwärmt, bis das Ungelöste ganz weiß ist. Nach dem Erkalten wird mit W. soweit verdünnt, als es ohne Ausscheidung geschehen kann, filtriert und das Te durch Fe gefällt. So enthält es Bi und Cu und wird davon nach einer der unter „Reinigung des Rohtellurs" angegebenen Methoden befreit. Oder man erhitzt das gepulverte Mineral so lange mit H_2SO_4 von 60° Bé., als Entwicklung von SO_2 stattfindet, verdünnt mit W. und filtriert. Aus dem Filtrat wird das Te durch Fe gefällt; der Rückstand, der die Hauptmenge des Te als TeO_2 enthält, wird mit konz. HCl behandelt, und aus der Lösung das Te durch $NaHSO_3$, bzw. Fe niedergeschlagen. Um es zu reinigen, löst man es in HNO_3, stellt reines Natriumtellurit her und reduziert das Te in alkalischer Lsg. mit Invertzucker. STOLBA (*Chem. Ztg.* **1893**, *Repert.* S. 60; *C.-B.* **1893**, I, 753). — *β*) *Aus Tellursilber*, ungefähr 35% Te, 46 bis 61% Ag und 1 bis 18% Au enthaltend. — 1. Durch Zersetzung im Chlorstrom in der Wärme. Man führt die Operation in einer zweikugeligen Glasröhre aus. Zuerst entsteht $TeCl_2$, das mit dem AgCl eine schwarze Fl. bildet; bei fortgesetzter Einw. des Cl entsteht $TeCl_4$, das in die andere Kugel überdestilliert wird. Man löst dieses in verd. HCl, und fällt das Te mit $NaHSO_3$. Es wird durch Destillation im Wasserstoffstrome gereinigt. BERZELIUS. — 2. Man erhitzt ein Gemenge des gepulverten Erzes (1 T.) mit KNO_3 (1 T.) und K_2CO_3 (1.5 T.) im Silbertiegel zunächst nur so weit, bis die Masse rotbraun geworden ist, glüht alsdann, wäscht die erkaltete Masse mit W. aus, wobei das Ag zurückbleibt, und verdampft das klare, beim Erhitzen milchig werdende Filtrat bis auf ein geringes Volumen, hierauf nach Zumengung von viel Kohlenpulver bis zur Trockene, glüht den Rückstand im bedeckten Tiegel und verfährt wie bei Tellurwismut. (Vgl. *α*)). BERZELIUS. — 3. Durch Zersetzung mit Salpetersäure. — Man erhitzt das feingepulverte Erz in einer Retorte mit ziemlich starker, chlorfreier HNO_3 bis zu völliger Oxydation, destilliert zur Trockene, zieht aus dem Rückstand mit W. das $AgNO_3$ aus, glüht das zurückbleibende TeO_2 mit K_2CO_3 und Oel und verfährt wie beim Tellurwismut. Die nach dem Ausziehen der Schmelze mit W. zurückbleibende Kohle enthält nur wenig wieder gebildetes Tellursilber. BERZELIUS. — 4. Man schmilzt mit K_2CO_3 und KNO_3, reduziert das entstehende Kaliumtellurat durch Schmelzen mit Kohle zu Kaliumtellurid und stellt hieraus, wie beim Tetradymit angegeben, Te dar. (Vgl. *α*)). HESS (*Pogg.* **28**, (1833) 407). — *γ*) *Aus Blättererz*, ungefähr 30% Te, 50% Pb, außerdem Au, Cu, Sb, und S enthaltend. — 1. Man befreit das feingepulverte Erz durch wiederholtes Auskochen mit konz. HCl von den Schwefelmetallen, behandelt das zurückbleibende Goldtellurid mit HNO_3, verdampft die vom Au getrennte Lsg. des TeO_2 zur Trockene, löst den Rückstand in HCl und fällt das Te durch SO_2. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* **51**, (1832) 156). — 2. Man schließt das mit HCl behandelte Material mit Königswasser auf und fügt zur erhaltenen Lösung so lange W., als ein Nd. — von telluriger Säure und Oxychloriden — entsteht. Man filtriert und fällt zunächst das Au durch $FeSO_4$, dann das Te mit blankem Schmiedeeisen unter Zusatz von wenig $SnCl_2$. Die (oben erwähnte) unreine tellurige Säure wird längere Zeit mit konz. Sodalösung gekocht, in welcher sie sich löst, während das Antimonoxychlorid in unlösl. Oxyd übergeführt wird. Aus der alkal. Fl. wird das Te durch Traubenzucker gefällt und nach dem Trocknen unter KNO_3 geschmolzen. STOLBA (*Dingl.* **198**, (1870) 262; *J. B.* **1882**, 1361). Nach BRAUNER (*Monatsh.* **1889**, 413) fallen bei der Verdünnung der Lsg. mit W. neben telluriger Säure basische Tellurite, besonders vom Cu, nieder, welche auch durch anhaltendes Kochen mit Sodalösung nicht völlig zersetzt werden, während Cu in Lsg. geht und bei deren Behandlung mit Traubenzucker als das Te verunreinigendes Cu_2O gefällt wird. — 3. Man schließt durch Schmelzen mit KNO_3 und K_2CO_3 auf und fällt aus der angesäuerten Lösung der Schmelze das Te mit Eisen. BERTHIER. — *δ*) *Aus Gediegentellur*, 97% Te, etwas Fe, Au und S enthaltend. — Man löst es in Königswasser, verdünnt die Lsg. mit soviel W., als ohne Fällung geschehen kann, übersättigt sie mit KOH, filtriert vom Fe_2O_3 und Au_2O_3 ab und neutralisiert das Filtrat genau mit HCl. Die sich hierbei ausscheidende

tellurige Säure wird, nachdem sie gewaschen und getrocknet ist, mit Oel oder $^1/_{10}$ T. Kohle gemengt in einer Glasretorte erhitzt. Das Te sammelt sich teils am Boden der Retorte an, teils sublimiert es in deren Hals. KLAPROTH. — Da die nach KLAPROTH's Methode gefällte tellurige Säure kaliumhaltig ist, enthält auch das aus derselben reduzierte Te Kalium, das sich durch Schmelzen mit etwas TeO_2 entfernen läßt. BERZELIUS. — ε) Aus *Bleikammerschlamm* in Osaka (Japan). — Dieser Schlamm trennt sich beim Stehen in einen Bodensatz und in eine gelbe Fl. Der erstere wird mit einer Lsg. von Na_2CO_3 und KCN bei mäßiger Wärme behandelt; die Mischung wird hierauf mit W. verdünnt und fast bis zum Sieden erhitzt. Aus dem mit H_2SO_4 stark angesäuerten Filtrat wird nach Zusatz von wenig HNO_3 durch H_2S das Te als Tellursulfid gefällt. Dieses wird mit KCN geschmolzen und das Te aus der wss. Lsg. der Schmelze mit Luft niedergeschlagen. Aus dem Filtrat fällt HCl das Selen. — Die gelbe Fl. wird ebenfalls mit H_2S behandelt und Te und Se mittels KCN (s. unten) getrennt. SHIMOSE (*Chem. N.* **49**, (1884) 26; *J. B.* **1884**, 1568). — Die Darstellungsmethoden nach GERSDORF u. KÖLREUTER (*N. Tr.* 8, 2, 285; *Schw.* **62**, (1831) 213). — ζ) *Aus Tellurerzen und Schlichen.* — Man schließt nach DONATH (*Z. angew. Chem.* **1890**, 216) das feingepulverte Material mit möglichst wenig HNO_3 auf, vertreibt durch vorsichtiges Erhitzen deren Ueberschuß, behandelt den trockenen Rückstand mit konz. NaOH, filtriert die mit W. verd. Telluritlsg. und fällt das Te aus derselben durch Kochen mit Traubenzucker. Es wird gewaschen und getrocknet. Vgl. KASTNER (*Z. anal. Chem.* **14**, (1875) 142). — η) *Aus Tellurmineralien mit S_2Cl_2.* — E. MAC IVOR (*Chem. N.* **86**, (1902) 308; *C.-B.* **1903**, I, 353) läßt S_2Cl_2 auf die Tellurmineralien (Gediegentellur, Calaverit) einwirken. Das Te geht vollständig in $TeCl_4$ über, das nach dem Abkühlen auskristallisiert. Es wird mit CS_2 ausgewaschen, in HCl gelöst und mit $KHSO_3$ gefällt.

II. *Reinigung des Rohtellurs.* — Das nach einer der bisher beschriebenen Methoden dargestellte Te ist meistens mehr oder weniger durch fremde Metalle (Cu, Ag, Pb, Au, Bi, Sb, As und Se) verunreinigt. A. GUTBIER (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 31) fand z. B. in verschiedenen käuflichen Tellursorten folgende Verunreinigungen:

	I.		II.		III.		IV.	V.
	a.	b.	a.	b.	a.	b.		
Te	35.81	35.20	72.18	73.14	95.02	95.15	94.00	—
Sb	34.82	35.70	6.92	5.90	vorhanden		Spur	vorhanden
Cu	19.20	18.90	7.14	7.19	vorhanden		—	vorhanden
Bi	7.86	7.02	1.05	—	—		Spur	vorhanden
Fe	1.56	1.77	3.90	3.49	vorhanden			
Zn	—	—	0.88	—				
S	—	—	1.16	—				
SiO_2	—	—	1.56	—				
O	—	—	5.21	—				

Präparat I) war „36%iges", II) „72.5%iges" Rohtellur von der kgl. ungarischen Hütte in Schemnitz, (III) käufliches, raffiniertes Te in Pulverform „reinst, gefällt", IV) Tellur von Kahlbaum „reinst geschmolzen", V) von DE HAËN „rein, geschmolzen". Sämtliche Präparate enthielten TeO_2.

Zur Reinigung des Tellurs dienen folgende Methoden: 1. Man löst es mit Hilfe von möglichst wenig HNO_3 in HCl, beseitigt den Ueberschuß der ersteren durch mehrmaliges Abdampfen mit HCl, nimmt den Rückstand mit HCl auf und verdünnt die Lsg. soweit, als ohne Ausscheidung geschehen kann. Bei mehrtägigem Stehen dieser Lsg. scheidet sich etwa vorhandenes Pb als $PbCl_2$ ab; ev. wird etwas H_2SO_4 zugesetzt. Hierauf wird in die auf 60 bis 70° erwärmte Lsg. SO_2 eingeleitet, wodurch mit dem Te das Se vollständig, Cu und Pb teilweise niedergeschlagen werden. Man schmilzt deshalb das gewaschene und getrocknete Te mit der fünffachen Menge KCN in einer Atmosphäre von H, nimmt die Schmelze bei möglichstem Luftabschluß mit W. auf, filtriert und leitet durch die dunkelweinrote Lsg. von Kaliumtellurid einen Luftstrom. Das sich hierbei kristallinisch ausscheidende Te wird gewaschen, getrocknet und im H-Strome destilliert. Das Cu bleibt als Kaliumcuprocyanid in Lsg. BRAUNER (*Monatsh.* **1889**, 414). S. hierzu HEBERLEIN (*Inaug.-Dissert. Basel* **1898**, S. 41). Die Lsg. der tellurigen Säure muß bei der Abscheidung des Te mittels SO_2 genügend HCl enthalten und konz. sein; man läßt die mit SO_2 gesättigte Lsg. mehrere Tage an einem warmen Orte stehen. Beim Abfiltrieren sorgt

man für die Gegenwart von SO_2, damit das Te sich nicht oxydiert. Etwa vorhandenes Au und Ag werden durch SO_2 gleichfalls vollständig, Bi, Cu, Fe teilweise gefällt; man trennt das Te von diesen durch Destillation. BERZELIUS (*Pogg.* **32**, (1834) 9); vgl. H. ROSE (*Analyt. Chem.* 6. Aufl., 2, 427). v. SCHRÖTTER u. PŘIWOZNIK fanden, daß eine konz. und stark HCl-haltige Lsg. von $TeCl_4$ (erhalten durch Einleiten von HCl in die Lsg. von TeO_2 in HCl bis zur Sättigung) durch SO_2 nicht oder nur unvollständig gefällt wird; verdünnt man mit W., so tritt sogleich Reduktion ein; s. auch PŘIWOZNIK (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **45**, 219; *C.-B.* **1897**, I, 1087). — Nach P. KÖTHNER (*Ann.* **319**, (1901) 15) verdünnt man die auf die oben angegebene Weise erhaltene Lsg. von $TeCl_4$ mit soviel W., daß unter Trübung die stark gelbe Färbung eben verschwindet. Die Trübung wird verursacht durch Abscheidung von AgCl, das in der konz. HCl gelöst war, und durch Zersetzung von $BiCl_3$ und $SbCl_3$; eine deutliche weiße Fällung zeigt tellurige Säure an und ist durch wenig HCl wieder in Lsg. zu bringen. Die filtrierte Lsg. wird mit SO_2 fraktioniert gefällt. Von drei Fraktionen wird die mittlere noch zwei- bis dreimal gelöst, verdünnt und gefällt, wie oben angegeben; das erhaltene Te ist dann frei von fast allen nachweisbaren Verunreinigungen. Se fällt für sich, mit zinnoberroter Farbe vor dem Te aus; As befindet sich ebenfalls in der ersten Fraktion. Cu und Au fallen mit der letzten Fraktion nieder und sind nur sehr schwer durch SO_2 vom Te zu trennen. Die Darst. chemisch reinen Te durch Fällung mit SO_2 ist nicht zu empfehlen, weil sie viel Zeit erfordert, viel Material dabei unverwertet bleibt und weil es einfachere Methoden gibt. Der Ersatz des SO_2 durch Hydrazin, Hydroxylamin und Mg, CRANE (*Am. Chem. J.* **23**, (1900) 408), bietet keine Vorteile. KÖTHNER. — Wenn man Te aus $TeCl_4$-Lsgg. in kristallinischem Zustande gewinnen will, so empfiehlt es sich, die chlorwasserstoffsaure Lsg. einzudampfen, bis man die S. vom konst. Kp. 110° erhalten hat (mit 20.3% HCl, D. 1.102). Aus dieser Lsg. fällt in der Siedehitze durch SO_2 das Te in undurchsichtigen Kristallen von starkem Silberglanz, welche viel schneller auszuwaschen, zu filtrieren und zu trocknen sind als das pulverförmig ausfallende Metall. KÖTHNER.

2. Man oxydiert das Rohtellur mit HNO_3, entfernt diese durch Abdampfen mit HCl, nimmt den Rückstand mit verd. HCl auf, filtriert, und fällt aus der Lsg. das Te mit SO_2. Man löst es alsdann in überschüssiger verd. HNO_3, fügt behufs Oxydation der tellurigen Säure zu Tellursäure etwas mehr als die berechnete Menge CrO_3 hinzu und dampft auf dem Wasserbade stark ein. Dabei scheidet sich die Tellursäure grob kristallinisch und von $Cr(NO_3)_3$ bzw. CrO_3 gefärbt aus. Aus der Mutterlauge kristallisiert bei längerem Stehen noch mehr Tellursäure aus. Man wäscht die Tellursäure mit etwas HNO_3 ab, löst sie in möglichst wenig W., fügt zur Reduktion der noch vorhandenen H_2CrO_4 etwas A. hinzu und fällt dann die Tellursäure durch Zusatz einer größeren Menge HNO_3 wieder aus. Durch zweimalige Wiederholung dieser Operation erhält man die Tellursäure in reinem Zustande als farbloses kristallinisches Pulver. Man trocknet sie im Wasserbade, führt sie durch Erhitzen in TeO_2 über und reduziert dieses mit SO_2 oder durch Erhitzen im H-Strome. STAUDENMAIER (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1896) 189). — Andere Methoden für die Darst. von Tellursäure s. bei dieser. Nach KÖTHNER (*Ann.* **319**, (1901) 1) enthält das nach STAUDENMAIER über die Tellursäure gereinigte Te noch geringe spektroskopisch nachweisbare Beimengungen von fremden Metallen (Cu, Ag).

3. Man trägt das gepulverte Te in kleinen Anteilen in 60 bis 70° warme HNO_3 D. 1.255, ein. Das Te löst sich anfangs sehr leicht; beginnt die Löslichkeit abzunehmen und bleiben grauweiße Partikel von TeO_2 ungelöst, so fehlt es an Säure, welche stets in großem Ueberschuß vorhanden sein muß. J. F. NORRIS, H. FAY u. D. W. EDGERLY (*Am. Chem. J.* **23**, (1900) 105; *C.-B.* **1900**, I, 711). Das TeO_2 ist, einmal abgeschieden, erst durch tagelanges Digerieren mit viel warmer HNO_3 wieder in Lsg. zu bringen. Um die Abscheidung nach Möglichkeit zu vermeiden, verfährt KÖTHNER (*Ann.* **319**, (1901) 1) folgendermaßen: Wenn man immer nur kleine Mengen HNO_3 mit Te annähernd sättigt und diese Lsg. jedesmal in ein zweites Gefäß abgießt, so erhält man in dem vierten Teile der Zeit eine Lsg. ohne daß sich TeO_2 abscheidet, außerdem verbraucht man viel weniger HNO_3 (für 30 g Te ca. 800 ccm Säure). Die Lsg. wird durch Asbest, der erschöpfend mit HNO_3

behandelt war, filtriert und bei 70 bis 80° auf dem Wasserbade in Platin- oder Porzellanschalen zur Kristallisation eingedampft. Bei höherer Temperatur scheidet sich neben dem Nitrat kristallisiertes oder amorphes TeO_2 aus, welches in HNO_3 swl. ist. Das bas. Nitrat, $Te_2O_3(OH)NO_3$, scheidet sich aus der h. Lsg. in schönen, centimeterlangen, glänzenden Prismen ab. Beim Abkühlen der Lsg. erhält man nur kleine Kristalle. Die Mutterlauge wird deshalb heiß von den Kristallen abgegossen, die Kristalle zweimal mit k. HNO_3, D. 1.25, gewaschen und mit den durch weiteres Eindampfen der Mutterlauge erhaltenen vereinigt. Nach drei- bis viermaligem Eindampfen der immer stärker sich färbenden Lauge und Sammeln der jedesmal ausgeschiedenen Kristalle bricht man ab. Um ein vollkommen reines farbloses Präparat zu erhalten, kristallisiert man die erhaltenen Kristalle noch zweimal aus viel HNO_3, D. 1.25, bei höchstens 70° um. Durch vorsichtiges Erhitzen wird das bas. Tellurnitrat entwässert und in TeO_2 übergeführt, das nach 2) zu Te reduziert wird. — Tellur, das auf diese Weise aufs sorgfältigste gereinigt worden war, enthielt stets noch spektroskopisch nachweisbare Verunreinigungen von Ag und Cu. Köthner.

4. Durch Destillation im Vakuum. — Das pulverförmige Te wird in ein möglichst enges, aber dickwandiges, einseitig zugeschmolzenes Verbrennungsrohr durch eine Trichterröhre eingeschüttet, möglichst fest gedrückt oder im Vakuum zusammengeschmolzen; dann schiebt man in das Rohr in entsprechenden Entfernungen stark ausgeglühte Asbestpfropfen, um das Abwärtsfließen des geschmolzenen oder Rückwärtsfließen des bereits destillierten Te zu verhindern. Man evakuiert bis auf 12 bis 9 mm und erhitzt das Metall im Verbrennungsofen zum Schmelzen, bedeckt das Rohr mit einer eisernen Rinne oder mit Asbest und steigert die Temp. Das Te verwandelt sich in einen rotgelben Dampf, der sich jenseits des ersten Asbestpfropfens zu stahlglänzenden Kügelchen verdichtet. Flüchtigere Verunreinigungen schlagen sich als matte, farbige Anflüge vor dem Te nieder. Ist der Raum, aus dem man destilliert, nur noch mit Te-Dämpfen angefüllt, so treibt man das Destillat hinter den zweiten Asbestpfropfen usw. Um Cu, Au und Ag vollständig zu entfernen genügt ein- bis zweimalige Destillation; man kann aber 10 bis 20 g Te leicht in einer bis 1 ½ Stunden durch vier Asbestpfropfen hindurchtreiben. Wenn man durch Klopfen alle Kügelchen zusammenfließen ließ, fällt das gereinigte Metall als ein Stück spiegelblank fast quantitativ aus dem erkalteten Rohr. — Die Destillation im Vakuum und nachfolgende Ueberführung in das bas. Nitrat nach 3) beseitigt die letzten Verunreinigungen des Te. Köthner. — Ueber die Vakuumdestillation des Te s. noch: Kahlbaum, Roth u. Siedler (*Z. anorg. Chem.* 29, (1902) 177); Krafft u. Merz (*Ber.* 36, (1903) 4344).

5. Das Rohtellur wird 48 Stunden lang mit konz. H_2SO_4, D. 1.845, behandelt; die Lösung wird abgegossen, einige Zeit stehen gelassen und event. nochmals von einer Ausscheidung getrennt. Die purpurrote Lsg. wird alsdann in dünnem Strahle in eine größere Menge k. W. gegossen, wobei sich das Te in schwarzen Flocken abscheidet; es wird mit h. W. gewaschen. Sowohl die Rückstände, als das Filtrat enthalten noch Tellur. Horn (*Z. angew. Chem.* **1888**, 159).

6. Das Rohtellur wird durch HNO_3, 1 : 2, in Lsg. gebracht (oder auch durch Königswasser) und diese dann mit NH_3 übersättigt. Pb, Bi, Fe usw. fallen vollständig als tellurigsaure Salze aus. Das durch Cu tiefblau gefärbte Filtrat wird in großen verschließbaren Flaschen mit einer ammoniakalischen Ammonium-Magnesiumsalzlsg. versetzt und kräftig geschüttelt. Es fällt weißes Magnesiumtellurit, welches abfiltriert, ausgewaschen, durch Zusatz von wenig HCl gelöst und durch NH_3 abermals gefällt wird. Dann wird es wieder in HCl gelöst und aus der Lsg. das Te durch SO_2 gefällt. K. B. Heberlein (*Inaug.-Dissert. Basel* 1898, S. 37). — Rohtellur, welches viel Pb enthält, wird besser zuerst in siedende konz. H_2SO_4 eingetragen und so lange erhitzt, bis die anfänglich rote Lsg. sich entfärbt hat oder grün geworden ist (bei Gegenwart von Se) und das Te vollständig unter B. von SO_2 als Sulfat in Lsg. gegangen ist. Nach dem Erkalten wird die Fl. mit viel H_2SO_4-haltigem W. verdünnt; Te geht mit Cu und anderen Metallen als Sulfat in Lsg., während Pb als $PbSO_4$ und die Hauptmenge des Se ungelöst bleibt. Die klare Lsg. kann, wie oben angegeben, mit Ammonium-Magnesiumsalzlsg. gefällt werden. Wenn wenig Cu vorhanden ist, kann es auch durch Elektrolyse entfernt werden. Heberlein.

7. Man stellt durch Einw. von Quecksilberdiphenyl auf Te nach Krafft u. Lyons (*Ber.* **27**, (1894) 1769) Diphenyltellurid, $(C_6H_5)_2Te$, dar

und reinigt dieses durch fraktionierte Destillation. O. STEINER (*Ber.* **34**, (1901), I, 570). — Das durch Fraktionieren von Diphenyltellurid gereinigte Te besitzt höchstens denselben Reinheitsgrad wie das über das bas. Nitrat (s. oben unter 3)) gereinigte und im Vakuum destillierte Tellur. KÖTHNER.

8. *Zur Reinigung des Te von Se und S* dienen außer der oben (s. ds. Bd. S. 855) angegebenen Methode noch folgende: a) Man schmilzt mit KCN in einer H-Atmosphäre: es bilden sich Kaliumtellurid, KCNSe und KCNS. Die Schmelze wird weiter behandelt, wie oben unter „Reinigung des Rohtellurs" 1) (s. S. 857) angegeben. H. ROSE (*Anal. Chem.* 6. Aufl. **2**, 449 u. 474). — Oder man erwärmt das Te längere Zeit auf dem Wasserbade mit einer KCN-Lsg., wobei vom Te nur ein sehr kleiner Teil, S und Se dagegen vollständig gelöst werden. Aus dem Filtrat fällt HCl sämtliches Se, während das Gelöste, durch die Einw. des Luftsauerstoffs zu TeO_2 oxydierte Te nicht niedergeschlagen wird; man erhält es durch Einleiten von SO_2. OPPENHEIM (*J. prakt. Chem.* **81**, (1860) 308). Beim Kochen von feingepulvertem Te mit einer Lsg. von KCN löst sich ein kleiner Teil zu Tellurcyankalium und ist dann aus dieser Lsg. durch HCl, aber nicht durch Luft oder Traubenzucker, fällbar. Bleibt die Lsg. an der Luft stehen, so bildet sich teilweise Kaliumtellurit, und durch HCl wird jetzt nicht mehr sämtliches Te niedergeschlagen. H. ROSE (*Quant. Analyse* 6. Aufl. **2**, 433); SHIMOSE (*Chem. N.* **49**, (1884) 26; *Ber.* **18**, (1885) 1211). — b) Aus einer stark chlorwasserstoffsauren Lsg. von TeO_2 und H_2SeO_3 wird durch SO_2 zuerst das Se vollständig als roter Nd. und dann das Te als graues Pulver gefällt. v. SCHRÖTTER (PŘIWOZNIK *a. a. O.*), SHIMOSE (*Chem. N.* **49**, (1884) 26; *J. B.* **1884**, 1569). Nach einer späteren Veröffentlichung von DIVERS u. SHIMOSE (*Ber.* **18**, (1885) 1209) ist es zweckmäßiger, in schwefelsaurer Lsg. zu arbeiten: Man erhitzt das Te so lange mit konz. H_2SO_4, bis eine farblose Lsg. entstanden ist und keine Entw. von SO_2 mehr stattfindet und fügt etwa das vierfache Volumen einer Lsg. von SO_2 hinzu; dabei fällt nur das Se aus. Man erwärmt längere Zeit auf dem Sandbade, verdünnt etwas mit W. und filtriert. Aus dem Filtrat wird nach Zusatz von HCl das Te durch SO_2 niedergeschlagen. — c) Aus einer alkalischen Telluritlsg., welche Selenit enthält, wird durch Kochen mit Traubenzucker zuerst das Te und dann das Se gefällt. SHIMOSE (*Chem. N.* **49**, (1884) 26; *J. B.* **1884**, 1569). STOLBA (*Dingl.* **198**, (1870) 262; *J. B.* **1870**, 247) hatte zuerst gefunden, daß SeO_2 unter diesen Umständen nicht reduziert wird; später (*Ber. Kgl. Böhm. Ges. d. Wissensch.* **1873**; *J. B.* **1873**, 214) beobachtete er die Fällung, und zwar bleibt bei Anwendung von Alkalimetallhydroxyden das Se zunächst gelöst, während es sich bei Anwendung von Karbonaten ziemlich rasch ausscheidet. — d) Den Schwefel beseitigt man am einfachsten aus dem Te durch Oxydation mit Königswasser, Abdampfen mit HCl und Fällen des Te durch SO_2. H. ROSE. — e) Beim Erhitzen von TeO_2, das SeO_2 enthält, an der Luft bis zum Schmelzen verflüchtigt sich das SeO_2 bis auf sehr geringe Spuren. BERZELIUS. — f) Man führt das Te, resp. das Se und den S in H_2TeO_4 usw. über und fällt mittels $BaCl_2$ H_2SeO_4 und H_2SO_4. BERZELIUS (*Pogg.* **32**, (1834) 11).

9. Man löst das Te in mäßig starker HNO_3, verdampft zur Kristallisation, zersetzt das sich ausscheidende Tellurnitrat — die Nitrate der anderen Metalle bleiben gelöst — mit h. W., löst das TeO_2 in HCl und fällt das Te mit SO_2. KLEIN u. MOREL (*Ann. Chim. Phys.* [6] **5**, (1885) 81).

10. Reinigung des Te auf elektrischem Wege nach HIMLY (s. „*Schriften d. naturwiss. Ver. zu Kiel*" **1877**, 117; *J. B.* **1877**, 213): In geschmolzenes Te wird ein Platindraht gesteckt, nach dem Erkalten das Te von einem baumwollenen oder leinenen Beutel umgeben und als Kathode gegenüber einer Platinanode in verd. Kalilauge geschaltet. Das sofort gebildete, violettbraune Kaliumtellurid senkt sich durch den Beutel in der Flüssigkeit herab, um durch den an der Anode entwickelten O sofort zu sich abscheidendem Te oxydiert zu werden.

D. Physikalische Eigenschaften. 1. *Allgemeines über die Modifikationen des Tellurs.* — Man unterscheidet 1. *kristallisiertes Tellur*; 2. *amorphes (gefälltes) Tellur*; 3. *kolloidales Tellur.* — Das geschmolzene Te ist zinn weiß, stark metallglänzend, besitzt kristallinisches Gefüge, ist sehr spröde und leicht zu pulvern. Das aus Lsgg. von K_2Te durch O oder aus einer

Lsg. von Te in konz. H_2SO_4 durch W. gefällte Te bildet ein schweres, braunes Pulver, das aus Lsgg. von TeO_2 mittels SO_2 niedergeschlagene, ein voluminöses, braunes Pulver. BERZELIUS. Aus einer sehr verd. Lsg. von K_2Te wird das Te durch den O der Luft in so feiner Verteilung niedergeschlagen, daß die Fl. im durchfallenden Lichte blau erscheint, BERZELIUS; mit wss. SO_2 versetzte Lsgg. von TeO_2 in HCl erscheinen im durchfallenden Lichte blau, dunkel grünlich blau oder violett. BRAUNER. Das aus Lsgg. von TeO_2 in HCl durch Metalle (Zn, Sn, Fe usw.) niedergeschlagene Te bildet meist ein schwarzes Pulver, welches beim Reiben metallglänzend wird; Pb fällt dendritisch. FISCHER (*Pogg.* **12**, (1828) 502). Die Lösungswärme dieses auf verschiedene Weise erhaltenen Te in Br und Bromwasser beträgt für das kristallinische 66.7 Kal., für das mit SO_2 niedergeschlagene 42.6 Kal., für das durch O aus K_2Te gefällte 66.8 Kal., für das aus H_2Te (freiwillig oder durch den O der Luft) abgeschiedene 67 Kal. Hiernach ist nur das mit SO_2 gefällte als amorphes Tellur anzusehen, und es werden bei seinem Uebergang in das kristallinische 24.1 Kal. absorbiert. Auch das aus H_2Te durch $FeCl_3$ niedergeschlagene Te ist kristallinisch. Geschmolzenes, rasch abgekühltes Te entwickelt mit Br und Bromwasser 41.4 bis 58.1 Kal., wonach es ein Gemenge von amorphem und kristallinischem Te darstellt. BERTHELOT u. FABRE (*Ann. Chim. Phys.* [6] **14**, (1887) 92; *J. B.* **1887**, 241). Nach D. BELJANKIN (*J. russ. phys. Ges.* **33**, (1901) 670; *C.-B.* **1902**, I, 169) besteht das nach BERTHELOT (s. oben) aus alkalischer Lsg. gefällte Te im Einklange mit seiner Lösungswärme aus mkr. Rhomboedern. BELJANKIN nimmt aber neben dem gewöhnlichen kristallisierten Te noch eine zweite kristallinische Modifikation an. — Aus Unregelmäßigkeiten in der Volumänderung, die geschmolzenes Tellur vor dem Erstarren zeigt, schloß TOEPLER (*Ann. Phys.* [2] **53**, (1894) 363; *C.-B.* **1894**, II, 646) auf die intermediäre B. einer amorphen plastischen Modifikation des Te. Vgl. auch G. TAMMANN (*Kristallisieren u. Schmelzen, Leipzig*, J. A. BARTH, 1903, S. 58).

2. *Kristallisiertes Tellur. — Kristallographisches.* — Das Tellur kristallisiert trigonal. $\alpha = 86°47'$. (a : c = 1 : 1.3298). G. ROSE (*Pogg.* **77**, (1849) 146). Beobachtete Formen: r {100}, m {$\bar{2}$11}, ϱ {$\bar{1}$22}, c {111}. Aus dem Schmelzfluß bildet sich r; ROSE; bei der Sublimation beobachtete HAUSHOFER (*Mikroskop. Reakt. Braunschw.* **1885**, 124) r, KAHLBAUM (*Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 288) die Kombination m, r, ϱ. Durch Zersetzung von wäßriger Kaliumtelluridlösung erhielt G. ROSE nadelförmige Prismen mit spitzer Endigung. Die natürlichen Kristalle sind meist prismatisch und zeigen alle genannten Formen. (100) : (010) = 93°3'; (100) : ($\bar{2}$11) = *33°4½'; (100) : (1$\bar{2}\bar{2}$) = 49°32'. Vollkommen spaltbar nach {$\bar{2}$11}, unvollkommen nach {111}. Farbe zinnweiß, vollkommener Metallglanz. S. a. GROTH (*Chem. Kryst.* I, 35).

Die einzig bekannte metallische Tellurmodifikation entspricht der dritten, trigonalen Selenmodifikation. Von beiden existieren auch natürliche Mischungen. Entgegen der Annahme TAMMANN's (*Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig* **1903**, S. 58) stimmen die aus dem Schmelzfluß und aus Lösungen erhaltenen Tellurkristalle kristallographisch überein. (GROTH, *a. a. O.* 25). Nach PELLINI u. VIO (*Atti dei Linc.* [5] **15**, II, 46; *C.-B.* **1906**, II, 945) sind Se und Te auf Grund ihrer Erstarrungskurve als isomorph anzusehen, und ihre Mischkristalle gehören ebenso, wie die beiden Elemente selbst, dem trigonalen Typus an. Die Isomorphie mit anderen Elementen, Arsen, Antimon, Wismuth ist sehr unwahrscheinlich. Literatur: G. ROSE, RAMMELSBERG (*Mineralchemie* **1**, (1875) 92; *Krystallogr. Physik. Chem.* **1**, (1881) 115), GROTH (*Chem. Kryst.* I, 35), RETGERS (*Z. physik. Chem.* **9**, (1892) 399; **12** (1893) 593; **16**, (1895) 611; *Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 349; **12**, (1896) 103); MUTHMANN (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 218).

Ueber den Isomorphismus der Schwefel-, Selen- und Tellurverbindungen s. unter „Allgemeines über die Verbindungen des Tellurs" ds. Bd. S. 869.

Spez. Gewicht. — α) Aus der Schmelze kristallisiertes Te: D. 6.258. BERZELIUS; das Mittel der fünf Bestimmungen ist zwar 6.245, BERZELIUS hält es aber für richtiger, die höchste Zahl zu wählen, da das geschmolzene Te Höhlungen besitzt. 6.343 MÜLLER v. REICHENSTEIN; 6.115 KLAPROTH; 6.138 MAGNUS; 6.18 LÖWE; $D.^{18.2}$ 6.246 PŘIWOZNIK für im Wasserstoffstrom geschmolzenes Te; $D.^{20}$ 6.38 bis 6.42 RAMMELSBERG für ebenfalls im Wasserstoffstrom geschmolzenes

Te (*Ber. Berl. Akad.* **1875**, 381); 6.20 bis 6.21 Klein u. Morel (*Ann. Chim. Phys.* [6] **5**, (1885) 61); D.[18 bis 22] 6.338 ± 0.025, Beljankin (*J. russ. phys. Ges.* **33**, (1901) 670; *C.-B.* **1902**, I, 169), 6.243 Fay u. Gillson (*Am. Chem. J.* **27**, (1902) 81; *C.-B.* **1902**, I, 707).

β) Destilliertes Tellur: D. 6.1993 Lenher u. Morgan (*J. Am. Chem. Soc.* **22**, (1900) 28; *C.-B.* **1900**, I, 581); D.$^{20}_{4}$ 6.23538, Kahlbaum, Roth u. Siedler (*Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 289).

γ) Aus alkalischer Lsg. gefälltes kristallinisches Tellur: D. 6.157 ± 0.035. Beljankin (*J. russ. phys. Ges.* **33**, (1901) 670; *C.-B.* **1902**, I, 169).

Schmelzpunkt. — F. 452 bzw. 455°, Carnelley u. Williams (*J. Chem. Soc.* **37**, (1880) 125; *J. B.* **1880**, 37); F. 525°, Pictet (*Compt. rend.* **88**, (1879) 1317), 446° Fay u. Gillson bzw. Fay u. Ashley (*Am. Chem. J.* **27**, (1902) 81, 95; *C.-B.* **1902**, I, 707, 708). — Matthey (*Proc. Roy. Soc.* **68**, (1901) 161; *C.-B.* **1901**, I, 1353) fand für ganz reines Te und für unreines Te (97.0 % Te, 2.15 % Bi, 0.65 % Cu, 0.10 % Fe) F. 450°. — Zieht sich beim Erkalten sehr stark zusammen. Bei langsamem Erkalten bildet sich in der Mitte der Schmelze eine große Höhlung; bei raschem Erkalten erstarrt die Oberfläche, während das Innere noch flüssig ist; bei dessen Erstarren viele kleine Hohlräume entstehen. Berzelius. Schmilzt man Te in Glasröhren, so zerspringen diese beim Erkalten, sei es, weil das Te sein Volumen beim Uebergang in den kristallinischen Zustand vergrößert, sei es, weil die Kristalle bei ihrer B. freien Raum zwischen sich lassen. Exner (*Pogg.* **158**, (1876) 646).

Verdampfung. — Siedet über dem Erweichungspunkt des Glases; der Dampf besitzt die Farbe des Chlors. Berzelius. Läßt sich bei starker Rotglut aus einer Porzellanretorte destillieren. Wöhler, Oppenheim (*J. prakt. Chem.* **71**, (1857) 267). Sublimiert im Vakuum ziemlich weit unter seinem F. in schönen Kristallen. Schuller (*Pogg.* [2] **18**, (1883) 320). Läßt sich leicht im Wasserstrom destillieren, Berzelius; schon bei 300° findet darin eine geringe Verflüchtigung statt. Staudenmaier (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 197). — Kp. 1390°. Ste. Claire Deville u. Troost (*Compt. rend.* **91**, (1880) 83); Landolt-Börnstein (*Tabellen* 3. Aufl.). Gibt im Vakuum des Kathodenlichtes schon bei 430° sehr starken Metallbeschlag; bei einer Steighöhe der Dämpfe von 58 mm liegt der Kp. im Vakuum bei 478°. Krafft bzw. Krafft u. Merz (*Ber.* **36**, (1903) 1690, 4344; *C.-B.* **1903**, II, 185; **1904**, I, 426).

Thermisches. — Die spez. Wärme beträgt 0.0475, Kopp, 0.0474 für destilliertes, 0.0516 für durch SO_2 gefälltes Tellur, Regnault (*Ann. Chim. Phys.* [3] **46**, (1856) 257; *Pogg.* **98**, (1856) 416); 0.0483 für geschmolzenes und langsam erkaltetes, 0.0524 für mit SO_2 gefälltes, 0.0518 für in einem Strom von SO_2 destilliertes Tellur, Fabre (*Ann. Chim. Phys.* [6] **14**, (1887) 101; *J. B.* **1887**, 219); 0.04878 für im Vakuum destilliertes Tellur. Kahlbaum, Roth u. Siedler (*Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 289). — Der mittlere lineare Ausdehnungskoeffizient β beträgt bei 0 bis 20° $0.0_4 3440$, bei 0 bis 60° $0.0_4 3737$, bei 0 bis 100° $0.0_4 3687$. Spring (*Bull. Acad. Belg.* [3] **2**, 88; *J. B.* **1881**, 1084; Landolt-Börnstein, *Tabellen*, 3. Aufl., S. 200).

Elektrische Eigenschaften. — Das elektrische Leitungsvermögen beträgt bei 19.6° 0.000 777 (Ag bei 0° = 100), Matthiessen (*Pogg.* **103**, (1858) 431), bei 20° für sehr schnell abgekühltes Te 0.00298, für sehr langsam abgekühltes 0.000 437, bei 200° 0.0031, Exner (*Pogg.* **158**, (1876) 625). Beim Erwärmen des Te wächst der Widerstand zunächst bis auf Temperaturen von 70 bis 80°, Matthiessen (*Pogg.* **115**, (1862) 385), von 90°, zuweilen auch 140°, Exner, dann nimmt er ab bis auf 200° (höchste beobachtete Temp.); beim Abkühlen nimmt der Widerstand stetig zu, so daß er bei gew. Temp. neunmal so groß ist, als bei 200° und vier- bis sechsmal so groß, als

bei gleicher Temperatur zu Anfang des Versuches. Bei einem einmal erhitzten und wieder erkalteten Stabe zeigt sich kein Wendepunkt mehr in der Leitfähigkeit, sondern der Widerstand nimmt von der niedrigsten bis zur höchsten Temperatur stetig ab. Je rascher abgekühlt wird, desto geringer ist der schließliche Widerstand und umgekehrt; dies hat seinen Grund wahrscheinlich darin, daß der kristallinische Zustand, welcher bei langsamer Abkühlung in größerem Maße eintritt, als bei rascher, den Widerstand vermehrt. EXNER. Durch Beleuchtung wird die Leitungsfähigkeit etwas vermehrt, aber nicht so stark wie beim Selen; Te, welches eine Woche lang vor Licht geschützt wurde, zeigte sich viel empfindlicher. ADAMS (*Pogg.* **159**, (1876) 629). — Der elektrische Widerstand eines unreinen Te (mit 97% Te, 2.15 Bi, 0.65 Cu, 0.10 Fe) war 800 mal so groß als der des Kupfers. MATTHEY (*Proc. Roy. Soc.* **68**, (1901) 161; *C.-B.* **1901**, I, 1353). — Der spez. Widerstand des Te beträgt im Mittel ca. 500. LENHER u. MORGAN (*J. Am. Chem. Soc.* **22**, (1900) 28; *C.-B.* **1900**, I, 581). — Die Aenderungen des Widerstandes von Te im magnetischen Felde s. v. ETTINGHAUSEN (*Ber. Wien. Akad.* **95**, 714; *J. B.* **1888**, 374).

Tellur ist diamagnetisch. POGGENDORFF (*Pogg.* **73**, (1848) 619 Anm.); ZANTEDESCHI (*Giorn. fisico-chimico ital.* **1852**; *J. B.* **1852**, 228); OPPENHEIM (*J. prakt. Chem.* **71**, (1857) 267); v. ETTINGHAUSEN (*Ber. Wien. Akad.* **96**, (1888) 777; *J. B.* **1888**, 416). — Wird durch Reiben mit Wolle elektrisch. DELARIVE (*Pogg.* **37**, (1836) 508), OPPENHEIM.

3. *Amorphes Tellur.* — Darstellung s. oben. — Beim Erhitzen auf 300° wird das amorphe Te nicht verändert. RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1875**, 382). — D. des amorphen (mit SO_2 gefällten) Te 5.93 im Mittel bei 16 bis 20°, RAMMELSBERG, $D.^{20}$ 6.015 ± 0.031, BELJANKIN (*J. russ. phys. Ges.* **33**, (1901) 670; *C.-B.* **1902**, I, 169).

4. *Kolloidales Tellur. Darstellung.* — I. a) Durch Reduktion von verd. TeO_2- oder H_6TeO_6-Lsgg. mit Hydrazinhydrat, Hydroxylaminchlorhydrat, unterphosphoriger Säure, H_2SO_3, $NaHSO_3$ oder Phenylhydrazin. Man löst 2 bis 3 g reinste kristallisierte Tellursäure in ca. 1 l reinstem dest. W. auf und erwärmt auf dem Wasserbade auf 40 bis 50°; dann setzt man tropfenweise eine stark verd. Hydrazinlösung hinzu, bis die Farbe der Fl. sich nicht mehr ändert, und gießt das Hydrosol in einen bereits vorbereiteten Dialysator, in welchem man es bis zu völliger Reinigung beläßt. — Sehr schöne und außerordentlich beständige Tellursole erhält man, wenn man die Reduktion der Tellurit- bzw. Telluratlsg. bei Gegenwart von Gummi arabicum vor sich gehen läßt, GUTBIER (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 51, 91; **42**, (1904) 177; *C.-B.* **1902**, II, 878; **1905**, I, 7), oder, wenn man

b) bei Gegenwart von protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Natrium mit Hydrazinhydrat oder Hydroxylamin reduziert; hierbei erhält man Adsorptionsverbindungen von braunen und blauen Tellurhydrosolen mit protalbin- und lysalbinsaurem Natrium. PAAL u. KOCH (*Ber.* **38**, (1905) I, 537).

α) *Braune Modifikation.* — 3 g protalbin- bzw. lysalbinsaures Na werden in 30 g W. gelöst und mit einer konz., wss. Lsg. von 1.77 g H_6TeO_6 (= 1 g Te) und etwas mehr als der zur Neutralisation nötigen Menge Sodalösung versetzt. Die gelbe Lsg. wird auf dem Wasserbade erwärmt und mit Hydrazinhydrat versetzt. Unter starkem Schäumen färbt sich die Fl. tief schwarz; wenn eine Probe der Lsg. auf weiteren Zusatz von Hydrazinhydrat beim Erwärmen sich nicht mehr intensiver färbt, ist die Rk. beendet. Die kolloidale Lsg. wird durch Dialyse gereinigt, bei mäßiger Wärme auf dem Wasserbade konzentriert und schließlich im Vakuum über H_2SO_4 eingetrocknet.

β) *Blaue Modifikation.* — Man löst protalbin- bzw. lysalbinsaures Na in der 30fachen Menge W. und auf je 1 g des organischen Salzes je 0.6 g Tellursäure in überschüssiger Sodalösung, mischt die beiden Fll. und erhitzt sie des starken Schäumens wegen in einem geräumigen Kolben über freier Flamme zum schwachen Sieden. Dann trägt man eine konz. wss. Lsg. von Hydroxylaminchlorhydrat vorsichtig ein, bis die Fl. sich über braun, braunviolett, violett schließlich indigoblau färbt (wenn während des Zusatzes von NH_2OH,HCl die Entw. von CO_2 aufhört, fügt man von neuem Na_2CO_3 hinzu). Die kolloidale Lsg. wird dialysiert, auf dem Wasserbade vorsichtig eingeengt und über H_2SO_4 im Vakuum eingetrocknet.

Aus den wss. Lsgg. der nach α) und β) erhaltenen Präparate fallen auf Zusatz von Säuren die Adsorptionsverbindungen der beiden Hydrosolmodifikationen mit freier Protalbin- oder Lysalbinsäure aus, die sich in Alkalien wieder mit den ursprünglichen Eigenschaften lösen. PAAL u. KOCH.

II. Wenn man eine wss. Lsg. von H_6TeO_6 mit einer 10 %igen wss. Lsg. von KCN versetzt und bei einer Stromstärke von 0.5 Amp. elektrolysiert, so färbt sich die Lsg. unter B. eines Tellurhydrosoles braunviolett. Verwendet man $(NH_4)_2C_2O_4$ statt KCN, so erhält man die leicht zersetzliche stahlblaue Modifikation. Aus beiden Lsgg. fällt bei längerem Durchleiten des Stromes das Te in Flocken zu Boden. GUTBIER u. RESENSCHECK (*Z. anorg. Chem.* **40**, (1904) 264; *C.-B.* **1904**, II, 394).

III. Durch kathodische Zerstäubung von reinem Te (nach BREDIG, *Anorganische Fermente, Leipzig*, ENGELMANN, **1901**) erhielten E. MÜLLER u. R. LUCAS (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 521; *C.-B.* **1905**, II, 807) kolloidale Tellurlsgg. von tabakbrauner Farbe.

Eigenschaften. — Nach I, a) erhält man braune und blaugraue bis stahlblaue Hydrosole. Die braune Modifikation entsteht immer bei der Reduktion von TeO_2-Lsgg., manchmal aber auch bei der von H_6TeO_6, während die graublaue und namentlich die leicht zersetzliche stahlblaue Modifikation nur bei Anwendung von H_6TeO_6 erhalten wird. Im auffallenden Lichte zeigen die Hydrosole eine von Braun in Blau spielende Fluoreszenz, während sie im durchfallenden Lichte ganz klar und durchsichtig sind. Sie lassen sich durch W. beliebig verdünnen und durch Kochen konzentrieren; beim Schütteln mit Tierkohle oder mit Schwerspat tritt Gelbildung ein. Durch Elektrolyte, besonders NH_4Cl, werden die Hydrosole leicht zersetzt; die verdünnten lassen sich ohne Zersetzung durch Papier filtrieren, die durch Kochen konzentrierten nicht. Bei langsamem Verdunsten über konz. H_2SO_4 im Vakuum gehen die nach I, a) dargestellten Hydrosole größtenteils in Gele über. GUTBIER.

Das nach I, b, α) dargestellte braune kolloidale Tellur mit protalbin- bzw. lysalbinsaurem Na stellt schwarzbraune, glänzende Blättchen dar, die sich auch nach langem Aufbewahren und auch nach dem Erhitzen auf 100° im Vakuum in k. W. wieder mit schwarzbrauner Farbe lösen. Diese Lsgg. sind gegen Elektrolyte sehr beständig; auf Zusatz von Essigsäure fallen schwarze oder violettbraune Flocken — nach dem Trocknen dunkelbraune bis violettschwarze Körner —, die in W. unl., in ätzenden und kohlensauren Alkalien aber ll. sind. Diese Ndd. sind Adsorptionsverbb. von Tellurhydrosol mit freier Protalbin- bzw. Lysalbinsäure; sie enthalten in trockenem Zustande bis über 80 % Te. — Die nach I, b, β) erhaltenen festen Tellurhydrosole sind schwarze, glänzende, spröde Krusten, die sich auch nach dem Erhitzen auf 100° im Vakuum leicht in W. lösen. Die Lösungen erscheinen im reflektierten Lichte schwarz, im durchfallenden klar und von blauvioletter Farbe; sie sind gegen Elektrolyte sehr beständig. Bei längerem Aufbewahren bei Luftabschluß verwandelt sich das feste blaue Hydrosol allmählich in die braune Modifikation; bei Luftzutritt wird sie allmählich zu TeO_2 oxydiert. Die als Adsorptionsverbb. mit protalbin- und lysalbinsaurem Na erhaltenen blauen Tellurhydrosole lassen, in W. gelöst und mit Essigsäure versetzt, blaue voluminöse Ndd. fallen, die sich nicht in W., leicht in Alkalien zu einer blauen Fl. lösen und Adsorptionsverbb. des blauen Tellurhydrosols mit freier Protalbin- oder Lysalbinsäure darstellen. PAAL u. KOCH.

Das nach II) erhaltene braunviolette Tellurhydrosol ist nach sorgfältigem Dialysieren sehr lange haltbar, wird weder durch Filtrieren noch

durch Kochen zerstört, zersetzt sich aber ohne B. von festem Tellurhydrosol beim Eindunsten. GUTBIER u. RESENSCHECK. — Nach PAAL u. KOCH (*Ber.* 38, (1905) I, 536) ist das braunviolette Tellurhydrosol GUTBIER's als eine Mischung des braunen und des blauen Hydrosoles zu betrachten. — Seide nimmt aus kolloidalen Tellurlsgg. (dargestellt nach I, a) in der Hitze das Te fast vollständig auf; eine nennenswerte Färbung ist indessen bei der Schwäche der anwendbaren Tellurlsgg. nicht zu erzielen. W. BILZ (*Nachr. Ges. Wiss. Götting.* **1904**, 1; *C.-B.* **1904**, I, 1039).

E. Chemisches Verhalten. a) *Verhalten gegen H, O_2, O_3, H_2O und H_2O_2.* — Bei der Einwirkung von H auf Te bei höherer Temperatur (z. B. bei der Destillation von Te im Wasserstoffstrom) bildet sich etwas Tellurwasserstoff. BECKER (*Ann.* **180**, (1876) 258), LÖWE (*J. prakt. Chem.* **60**, (1853) 165), BRAUNER (*Monatsh.* **1889**, 416), PŘIWOZNIK. Auch beim Erhitzen von Te in einem geschlossenen mit Wasserstoff gefüllten Rohre bildet sich Tellurwasserstoff. DITTE (*Compt. rend.* **74**, (1872) 984; *J. B.* **1872**, 182). Reines Tellur entwickelt beim Destillieren im Wasserstoffstrome keinen Tellurwasserstoff. GUTBIER (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 31). — An der Luft verändert sich kristallisiertes Te nicht; das durch SO_2 gefällte oxydiert sich beim Trocknen an der Luft in geringem Maße, BERZELIUS; es oxydiert sich schon beim Auswaschen, so daß die saure Waschflüssigkeit stets Te enthält; läßt man es mit HCl an der Luft stehen, so gehen beträchtliche Mengen $TeCl_4$ in Lsg. BRAUNER, BERTHELOT und FABRE, GUTBIER. — Beim Erhitzen an der Luft über seinen Schmelzpunkt verbrennt es mit lebhafter, blauer, grüngesäumter Flamme zu TeO_2, das einen dicken, weißen Rauch bildet, der kalte Körper weiß beschlägt. Der Geruch des Rauches ist schwach, unangenehm säuerlich. Ein etwa auftretender Rettiggeruch stammt von verunreinigendem Se her. BERZELIUS. Das Te verbrennt auch in ganz trockenem Sauerstoff. H. BAKER u. H. DIXON (*Proc. Roy. Soc.* **45**, 1; *J. B.* **1888**, 465). — Ozon oxydiert bei Ggw. von W. zu Tellursäure; B. von TeO_2 findet hierbei nicht statt. MAILFERT (*Compt. rend.* **94**, (1882) 1186; *J. B.* **1882**, 225). — Auf W. wirkt das Te nicht ein, weder bei gewöhnlicher Temp., noch beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 160°, CROSS u. HIGGIN (*J. Chem. Soc.* **35**, 249; *J. B.* **1879**, 177), noch beim Erhitzen des Te im Wasserdampfstrom bis zur Destillation. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [2] **62**, (1836) 364). — Reines neutrales H_2O_2 ist ohne Einw. auf Te, THÉNARD, GUTBIER u. RESENSCHECK; eine Lsg. von Te in KOH wird aber durch H_2O_2 zu Kaliumtellurat oxydiert. GUTBIER u. RESENSCHECK (*Z. anorg. Chem.* **42**, (1905) 174; *C.-B.* **1905**, I, 7).

b) *Gegen N-Verbindungen.* — HNO_3, auch verd., oxydiert zu TeO_2, das sich im Ueberschuß der HNO_3 löst. (Vgl. bei „Tellurdioxyd".) Auch Königswasser oxydiert hauptsächlich zu TeO_2; gleichzeitig bildet sich jedoch eine kleine Menge von Tellursäure. BERZELIUS. Bei Anwendung von HNO_3 für sich entsteht keine Tellursäure. GUTBIER (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 31).

c) *Gegen S und Se und deren Verbindungen.* — Te läßt sich mit S in jedem Verhältnis zusammenschmelzen, BERZELIUS. (S. unter „Tellur und Schwefel".) — Wasserfreies SO_3 verwandelt Te bei 30° in rotes Schwefeltellursesquioxyd, $STeO_x$, R. WEBER (*J. prakt. Chem.* [2] **25**, (1882) 218), DIVERS u. SHIMOSÉ (*Ber.* **16**, (1883) 1008), welches durch Wasser zersetzt wird, aber von rauchender oder konz. H_2SO_4 mit amethystroter Farbe gelöst wird. R. W[illegible] e und konz. H_2SO_4 lösen das Te bei gew. Temp. in gerin[illegible] ter Farbe auf, MÜLLER VON REICHENSTEIN, KLAPROTH, unter [illegible] bei Anwendung rauchender Säure, FISCHER, ohne

diese bei Anwendung von konz. H_2SO_4. Fischer, Magnus, Divers u. Shimose. — W. zersetzt die Lsg. unter Abscheidung von Te; beim Erhitzen wird sie unter Entwicklung von SO_2 infolge von Oxydation des Te zu TeO_2 farblos. Fischer, Rose. Die rote Farbe der Lsg. des Te in konz. H_2SO_4 rührt höchstwahrscheinlich von gelöstem Schwefeltellursesquioxyd her. Weber. (Vgl. „Tellur und Schwefel".) — Mit Se ist Te in jedem Verhältnis zusammenschmelzbar; die Vereinigung erfolgt unter Wärmeentwicklung. Berzelius. Das natürlich vorkommende Te enthält zuweilen Se in beträchtlicher Menge (s. unter „Tellur und Selen"). — Mit wasserfreier Selensäure gibt das Te in der Kälte eine rote, durch W. unter Abscheidung von Te zersetzliche Verbindung; auch H_2SeO_4, die etwas wasserhaltig ist, wird noch rot gefärbt. Der rote Körper ist wahrscheinlich das Analogon des Schwefeltellursesquioxydes (s. oben). Cameron u. Macallan (*Proc. Roy. Soc.* **46**, 31; *J. B.* **1890**, 391).

d) *Gegen Halogene und Halogenverbindungen.* — Cl greift kristallinisches (gepulvertes) Te in der Kälte nicht an; bei schwachem Erwärmen bildet sich unter Feuererscheinung bei überschüssigem Te schwarzes Tellurdichlorid, $TeCl_2$, bei überschüssigem Cl farbloses Tellurtetrachlorid, $TeCl_4$. H. Rose (*Pogg.* **21**, (1831) 443). Te verbrennt im Cl mit weißem Lichte zu $TeCl_4$. H. Davy. Nach J. Thomsen (*Ber.* **15**, (1882) 3024) wirkt Cl auf krist. Te bei gewöhnlicher Temp. nur langsam ein; nach Zusatz einer geringen Menge S findet jedoch die Rk. leicht statt. Die Bildungswärme beträgt: Te (fest) + 4Cl (gasförmig) = $TeCl_4$ (fest) + 77.4 Kal. Thomsen. Te ist ein guter Chlorüberträger. Willgerodt (*J. prakt. Chem.* [2] **34**, (1887) 269 u. **35**, (1887) 391). — HCl ist ohne Einw. — Te zersetzt Schwefelchlorür mit Heftigkeit unter Uebergang in $TeCl_4$. Thomsen. — Br verbindet sich mit Te bei gewöhnlicher Temp. unter Wärmeentw.; beim Erhitzen eines Gemenges von Br mit überschüssigem Te sublimiert $TeBr_2$. Berzelius. — Jod läßt sich mit Te in jedem Verhältnis zusammenschmelzen; beim Erhitzen eines Gemenges von einem Atom Te mit etwas mehr als einem Mol. Jod sublimiert TeJ_4. Berzelius. — Löst sich in geringer Menge in Methylenjodid zu einer schwarzbraunen, undurchsichtigen Fl.; 100 T. CH_2J_2 lösen bei 12° 0.1 T. Te. Retgers (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 349). Nach Muthmann (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 218) löst es sich nur in CH_2J_2, welches freies J enthält. Retgers fand indessen bei Wiederholung seiner Versuche (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 114), daß es sich auch in ganz reinem CH_2J_2 löst. Nach Gutbier (*Studien über das Tellur*, S. 45; *Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 31) zersetzt sich das CH_2J_2 beim Erwärmen und Te geht als Jodid in Lösung. — In Benzol und Xylol ist das Te unlöslich. Retgers.

e) *Gegen B, P und deren Verbindungen.* — Beim Erwärmen von gepulvertem Te mit P in einer engen Glasröhre verbrennt ein Teil des letzteren, der andere schmilzt mit dem Te zu einer schwarzen, amorphen Masse, die sich auch bei großem Tellurüberschuß an der Luft unter B. von H_3PO_3 zersetzt. Oppenheim (*J. prakt. Chem.* **71**, (1857) 278). — Wird Te in geschmolzenen Borax eingetragen, so tritt keine charakteristische Färbung auf. Das Te wird nur spärlich gelöst und bildet in der Schmelze einen Regulus. Dagegen färbt Natriumtellurid eine Boraxschmelze je nach der Menge des Zusatzes gelb, braun bis schwarz; Borsäure macht den Schmelzfluß mißfarbig, nach dem Erkalten erscheint er braun. Phosphorsalz und Natriumtellurid liefern ein rotbraunes Glas, das auf Zusatz von B_2O_3 bernsteingelb gefärbt wird. J. Hoffmann (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 1089; *C.-B.* **1906**, II, 720).

f) *Gegen Metalle und deren Verbindungen.* — Te vereinigt sich mit K und Na beim Erhitzen in einer H-Atmosphäre unter Feuererscheinung. — Löst sich in kochender konz. KOH- oder NaOH-Lsg. mit roter Farbe zu Tellurid und Tellurit; fügt man zu der Lsg. W., so wird sämtliches Te

wieder abgeschieden. In verd. Laugen ist Te unl. BERZELIUS. Reines Te löst sich bei Luftabschluß nicht in 1-n. KOH, weder bei gew. Temp. noch bei 100°; dagegen geht es in 10-n. KOH mit blutroter Farbe in Lsg. Die Lösung entfärbt sich beim Verdünnen unter Ausscheidung von Te. LE BLANC (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 649; *C.-B.* **1906**, II, 1100). — Beim Schmelzen von Te mit K_2CO_3 wird unter Entw. von CO_2 Tellurid und Tellurit gebildet; W. zersetzt die Schmelze unter Abscheidung sämtlichen Tellurs. BERZELIUS (*Schw.* **33**, (1822) 29). S. auch unter „Tellur und Kalium". Wird das Te mit Alkalihydroxyden bzw. -karbonaten und Kohle zusammengeschmolzen, so entsteht in W. mit roter Farbe l. Tellurid. — H. ROSE. Durch Schmelzen mit $KHSO_4$ entsteht TeO_2 bzw. K_2TeO_3; hat man mit der 10- bis 15-fachen Menge Sulfat geschmolzen, so löst sich die opalartig erstarrte Schmelze völlig in ungesäuertem W.; hat man weniger angewendet, so bleibt hierbei TeO_2 zurück. WEBSKY (*Z. anal. Chem.* **11**, (1872) 128). — Mit Natriumperoxyd in wss. Lsg. behandelt wird Te vollständig zu TeO_3 oxydiert, das als Na_2TeO_4 in Lsg. geht. KÖTHNER (*Ann.* **319**, (1901) 1). — Beim Schmelzen mit KNO_3 entsteht Kaliumtellurat, desgleichen unter heftigem Spritzen beim Schmelzen mit $KClO_3$ und KOH. BECKER (*Ann.* **180**, (1876) 259). — Ueber das Verhalten gegen KCN s. d. Bd. S. 860. Aus den Lsgg. des Te in KCN konnte GUTBIER (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 31) keine dem KCNSe analoge Te-Verb. erhalten. Aus der Lsg. in KCN wird das Te durch alkalische Traubenzuckerlsg. quantitativ gefällt. GUTBIER. — Das Te reduziert einige Schwermetallsalze in wss. Lsg., so $Fe_2(SO_4)_3$, $K_3Fe(CN)_6$, BÖTTGER (*J. prakt. Chem.* [2] **9**, (1874) 195), $AgNO_3$ bei gew. Temp. langsam, bei längerem Erhitzen auf 100°, ev. im geschlossenen Rohr, vollständig nach: $4AgNO_3 + 3Te + 3H_2O = 2Ag_2Te + TeO_3H_2 + 4HNO_3$, SENDERENS (*Compt. rend.* **104**, (1887) 175; *J. B.* **1887**, 375); das entstehende Silbertellurid ist noch ein Reduktionsmittel, das aus Goldlsgg. Au ausscheidet. Tellur reduziert Goldlsgg. in der Wärme und in der Kälte vollständig nach: $3Te + 4AuCl_3 = 3TeCl_4 + 4Au$. HALL u. LENHER (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 918; *C.-B.* **1902**, II, 1355). Vgl. auch HUNDESHAGEN (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 799). — $Cu(NO_3)_2$ wird durch Te teilweise reduziert. SENDERENS (*a. a. O.*). Die Einw. von Te auf $CuSO_4$ bzw. Kupferacetat s. Bd. V, 1 bei „Kupfer und Tellur". — Te läßt sich mit As, Sb und Bi in jedem Verhältnis zusammenschmelzen. BERZELIUS. OPPENHEIM. — Beim Erhitzen des Te mit den meisten Schwermetallen in einer H- oder N-Atmosphäre, auch wohl beim Erhitzen der Metalle im Tellurdampf, entstehen unter Wärmeentwicklung teilweise kristallisierte Telluride, so mit Zn, Cd, Tl, Sn, Pb, Fe, Co, Ni, Cu, MARGOTTET (*Compt. rend.* **84**, (1877) 1293; **85**, (1877) 1142), FABRE (*Ann. Chim. Phys.* [6] **14**, 110; *J. B.* **1887**, 242), mit Ag und Au, BRAUNER (*Monatsh.* **1889**, 421); Tellurkupfer, -silber und -gold bilden nach BRAUNER Uebergänge von Verbb. zu Legierungen. Mit Hg bildet das Te ein Amalgam. KLAPROTH, BERZELIUS.

g) *Verhalten als Kathode.* — Wenn man Te als Kathode in verd. KOH eintaucht und unter Anwendung einer Pt-Anode elektrolysiert, so ist zwar an der Pt-Anode eine reichliche Entw. von O bemerkbar, an der Kathode tritt aber kein H auf. Das Te geht vielmehr mit violetter Farbe als Tellurkalium in Lsg. und wird aus dieser Lsg. durch den anodisch entwickelten O wieder als Metall ausgefällt. RITTER (*Münch. Denkschriften* **1808**, 210); DAVY (*Gilb.* **37**, (1811) 48); MAGNUS (*Pogg.* **17**, (1829) 521); POGGENDORFF (*Pogg.* **75**, (1848) 349); HIMLY (*J. B.* **1877**, 213); BREDIG u. HABER (*Ber.* **31**, (1898) III, 2741). (Vgl. S. 860.) Nach E. MÜLLER u. R. LUCAS (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 521; *C.-B.* **1905**, II, 807) geht die kathodische

Zerstäubung des Te auch bei Ausschluß von O vor sich; sie rührt davon her, daß das Te zuerst als einwertiges Ion in Lsg. geht nach: Te + ⊖ → Te', das entweder nach: 2Te' = Te + Te'' oder nach Te' + ⊖ = Te'' weiter reagiert. S. auch E. Müller u. Nowakowski (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 931; *C.-B.* **1906**, I, 213). — Te kann sowohl kathodisch, als auch anodisch in demselben Elektrolyten und unter sonst gleichen Bedingungen elektromotorisch wirksam in Lsg. gehen, also sowohl negative, als auch positive Ionen bilden. Le Blanc (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 813; *C.-B.* **1906**, I, 2). Bei Wechselstromelektrolyse zwischen Tellurelektroden in KOH gehen an jeder Elektrode sowohl positive wie negative Ionen in Lsg.; die Elektroden überziehen sich dabei mit pulverförmigem Tellur. Le Blanc (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 649). (S. dort auch Potentialmessungen von Te in 1-n. KOH, die mit wechselnden Mengen TeO_2 versetzt worden war).

Nach Lorenz u. Egli (*Z. anorg. Chem.* **41**, (1904) 95) beträgt die Potentialdifferenz: Te|$TeCl_2$ $^1/_{10}$(25°)—1-n.KCl.HgClHg = 0.19 Volt. — (S. hierzu H. Euler (*Z. anorg. Chem.* **41**, (1904) 93; *C.-B.* **1904**, II, 941).

F. Atomgewicht und Stellung im periodischen System. Te 127.6 (O = 16). Internat Atomgew.-Komm. 1907. — Berzelius (*Pogg.* **32**, (1834) 14) erhielt durch Verwandlung von Te in TeO_2 mittels HNO_3 die Zahl 128.3, v. Hauer (*J. prakt. Chem.* **73**, (1858) 98) durch die Analyse des Kaliumtellurbromids, K_2TeBr_6, die Zahl 128.0. — Wills (*J. Chem. Soc.* **35**, 704; *Ann.* **202**, (1880) 242) führte, wie Berzelius, Te in TeO_2 über und zwar erstens durch HNO_3, wobei er zwischen 126.6 und 129.7 liegende Werte erhielt, und zweitens durch Königswasser, wobei er zu Werten gelangte, die — in guter Uebereinstimmung mit denen von Berzelius — zwischen 128.1 und 128.3 schwankten; ferner lieferte ihm die Bestimmung des Bromgehaltes von K_2TeBr_6 Zahlen, deren Extreme 126.4 und 127.9 waren. — Brauner (*J. Chem. Soc.* **55**, 381; *Monatsh.* **1889**, 411; *J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 549), welcher die umfassendsten Untersuchungen über das Atomgewicht des Te angestellt hat, erhielt durch Ueberführung von Te in TeO_2 mit HNO_3 zwischen 124.8 und 126.7 liegende, durch Ausführung derselben Rk. mit Königswasser zwischen 125.0 und 126.4 schwankende Werte. Die Verwandlung des Te und des TeO_2 in basisches Sulfat, sowie die Synthese von Kupfer-, Silber- und Goldtellurid eigneten sich nicht zur At.-Gewichtsbestimmung. Dagegen ließ sich eine ziemlich genaue Bestimmung des Te im TeO_2 durch Reduktion mit SO_2 ausführen. Ein Versuch ergab Te = 127.5. Die titrimetrische Bestimmung des Bromgehaltes von mit großer Sorgfalt dargestelltem, im Vakuum sublimiertem $TeBr_4$, das aus im H-Strome destilliertem Te dargestellt worden war, ergab als Mittel von zwölf Versuchen, bei welchen 34.59027 g $TeBr_4$ 33.37355 g Ag verbrauchten, die Zahl 127.64 mit einer größten Abweichung von + 0.07 vom Mittel, oder nach der Reduktion auf den luftleeren Raum die Zahl 127.71. Bei der Titration verschiedener Fraktionen von TeO_2, die aus Natriumsulfotellurat dargestellt worden waren, mit $KMnO_4$ ergaben sich schwankende Zahlen; es zeigte sich indessen, daß die äußersten Fraktionen mit verschiedenen Elementen, so mit Cu, Hg, Tl, Pb, As, Sb und Bi, verunreinigt waren; die mittleren davon freien Fraktionen lieferten untereinander gut stimmende Werte. Diese sind (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 549) nicht angegeben. — Die von Brauner durch die Analyse von $TeBr_4$ erhaltene Zahl wurde durch zahlreiche neuere Untersuchungen bestätigt. So fand Staudenmaier (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 189) bei der Ueberführung der wie oben (s. S. 858) angegeben dargestellten und wiederholt umkristallisierten H_6TeO_6 in TeO_2, sowie bei der Reduktion von H_6TeO_6 zu Te (durch Erhitzen im H-Strome bei Gegenwart von feinverteiltem Ag) Zahlen, die zwischen 127.0 und 127.3 liegen; ferner durch Reduktion von TeO_2 mit H bei Gegenwart von Ag Te = 127.5 bis 127.7. M. Chikashigé (*J. Chem. Soc.* **69**, (1896) 881; *C.-B.* **1896**, II, 526) fand durch Bestimmung des Br-Gehaltes in $TeBr_4$, welches aus japanischem Te dargestellt war, 127.57 bis 127.61; Metzner (*Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, (1898) 203) aus der Synthese des Tellursulfates und aus der Reduktion des TeO_2 mit CO 127.9; G. Pellini (*Ber.* **34**, (1901) III, 3807; *Gazz. chim. ital.* **32**, (1902) I, 131) aus der Oxydation des Te zu TeO_2 mittels HNO_3 im Mittel 127.65, aus der Reduktion von TeO_2 zu Te durch H im Mittel 127.62; P. Köthner (*Ann* **319**, (1901) 47) aus der Ueberführung des bas. Tellurnitrates in TeO_2 127.6; A. Gutbier (*Ann.* **320**, (1902) 52; *C.-B.* **1902**, I, 623) aus der Bestimmung des Wassergehaltes der H_6TeO_6 im Mittel 127.65, aus der Reduktion von H_6TeO_6 mittels Hydrazinhydrat 127.34, aus der Reduktion von TeO_2 mittels Hydrazinhydrat 127.55; A. Scott (*Proc. Chem. Soc.* **18**, (1902) 112; *C.-B.* **1902**, I, [illegible] durch Analyse des Trimethyltelluriumjodides im Mittel 127.70; A. Gutbier (*Ann.* **342**, [illegible]6; *Ber physik.-med. Soc. Erlangen* **37**, (1905) 270) durch Reduktion von besonders [illegible]em TeO_2 mittels H und mittels Hydrazin im Mittel aus acht Bestimmungen, die [illegible] 127.55 und 127.68 schwanken, 127.61. Die Atomgewichtsbestimmungen von

K. B. Heberlein (*Inaug.-Dissert. Basel* **1898**), der einen niedrigeren Wert — im Mittel 127.9 — gefunden hatte, und von O. Steiner (*Ber.* **34**, (1901) 570; *C.-B.* **1901**, I, 828), der aus der Analyse des Diphenyltellurides im Mittel Te = 126.4 fand, sind nicht einwandfrei. Brauner (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 374).

Da das Atomgewicht 127.6 des Te nicht mit dessen Stellung in der sechsten Gruppe des periodischen Systems vereinbar erschien, ferner aus bedeutenden Abweichungen im Atomgewichte, die er bei verschiedenen Versuchen beobachtet hatte, schloß Brauner, daß das Te kein Element, sondern ein Gemenge des wahren Tellurs (Te = 123—125) mit Mendelejeff's Ekatellur (Ete = 166) oder Dwitellur (Dte = 214) sei, oder ein Gemenge, eine Legierung oder Verbindung des wahren Tellurs (Te = 125) mit dem ebenso hypothetischen Tetrargon (A_4 = 130). Nach den oben angeführten neueren Untersuchungen ist indes nicht mehr daran zu zweifeln, daß das Tellur ein einheitliches Element ist, und daß sein Atomgewicht tatsächlich 127.6 beträgt, also höher ist, als das des Jods. Staudenmaier fand bei der Untersuchung der verschiedenen durch fraktionierte Kristallisation erhaltenen Tellursäureproben immer dasselbe Atomgewicht. Die Verschiedenheit der von Brauner erhaltenen Zahlen schreibt Staudenmaier teils einem Mangel an Reinheit bei den untersuchten Substanzen, teils der Unvollkommenheit der Bestimmungsmethoden zu. Auch Köthner fand, daß chemische Methoden keine Andeutungen für die Spaltbarkeit des Te geben; durch vergleichende Spektralanalyse ließ sich aber eine ganze Reihe von Koincidenzen gewisser Tellurlinien mit solchen anderer Elemente wie Cu, Sb, Tl, In, nachweisen. Diese Linien veränderten durch fortgesetzte Reinigung des Te ihren Charakter in dessen Spektrum nicht im mindesten, während die charakteristischen Linien der ursprünglich nachgewiesenen Verunreinigungen: Bi, Sb, Cu, Ag, Au, allmählich vollständig verschwanden. Auch J. F. Norris' Versuche (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, (1906) 1675; *C.-B.* **1907**, I, 445) das Te durch fraktionierte Sublimation von TeO_2 oder auf andere Weise zu zerlegen, sind erfolglos gewesen. — Was die *Stellung des Te im periodischen System* betrifft, so schlug zuerst Retgers (*Z. physik. Chem.* **8**, (1891) 72; **9**, (1892) 399; **12**, (1893) 598; *Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 98) vor, das Te, wenn es sich als ganz sicher erweisen sollte, daß sein Atomgewicht größer ist als das des Jods, in die Platingruppe in die Vertikalreihe des Os zu stellen, welche Stellung durch die Isomorphie des Kaliumosmiates und -tellurates (*Z. physik. Chem.* **10**, (1892) 533) und durch die Vierwertigkeit von Te und Os gestützt werde. S. auch Erdmann (*Lehrb. d. anorg. Chem.* 4. Aufl., S. 734 u. 740). Demgegenüber wies Muthmann (*Z. physik. Chem.* **8**, (1891) 396; *Ber.* **26**, (1893) 1008) auf den metalloiden, dem S und Se verwandten Charakter des Te hin, sowie auf den Isomorphismus von Kaliumselenbromid und Kaliumtellurchlorid und auf die wahrscheinlich bestehende Isomorphie zwischen Te und der metallischen Modifikation des Se. Retgers (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 103) hält allerdings diese Isomorphie für noch unbewiesen. Wenngleich die Isomorphie des Te mit Se noch nicht ganz sicher gestellt ist (vgl. hierüber S. 870), so gehört nach K. Seubert (*Z. anorg. Chem.* **33**, (1903) 246; *C.-B.* **1903**, I, 375) das Te nach seinem ganzen chemischen Verhalten zweifellos in die Schwefel-Selen-Gruppe. — A. Werner (*Ber.* **38**, (1905) 914; *Neuere Anschauungen auf d. Gebiete d. anorg. Chem., Braunschweig* **1905**, S. 3) zeigte dann, daß die Unregelmäßigkeit im periodischen System, die durch die Stellung des Te mit 127.6 vor J mit dem At.-Gew. 126.85 herbeigeführt wird, eine periodische ist und an vier Stellen des natürlichen Systems auftritt, nämlich bei folgenden Elementen: 1. A 39.9, K 39.15; 2. Co 59.0, Ni 58.7; 3. Te 127.6, J 126.85; 4. Nd 143.6, Pr 140.5.

Weitere Literatur: Köthner (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 403; *C.-B.* **1903**, I, 944); Seubert (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 205; *C.-B.* **1903**, II, 1); Pellini (*Gazz. chim. ital.* **33**, (1903), II, 35; *C.-B.* **1903**, II, 981); Wilde (*Compt. rend.* **127**, (1898) 613; *C.-B.* **1898**, II, 1194); Wetherel (*Chem. N.* **90**, (1904) 260; *C.-B.* **1905**, I, 7); Gutbier u. Flury (*J. prakt. Chem.* [2] **75**, (1907) 99).

Molekulargewicht. — Die Dampfdichte des Te beträgt bei 1750 bis 1880° 9.13; ber. für Te_2 8.84. H. Biltz (*Ber. Berl. Akad*, **1896**, 63). Deville u. Troost (*Compt. rend.* **56**, 891; *J. B.* **1863**, 17) fanden bei zwischen 1390 und 1430° liegenden Temperaturen die Dichte 9.00 bis 9.08. Diese Zahl ist falsch, da bei den Verss. die Temp. infolge einer unrichtigen Annahme über das Verhalten des Joddampfes beim Erhitzen zu hoch angenommen wurde. Biltz.

Das *elektrochemische Aequivalent* des Te fand Gallo (*Atti dei Linc.* [5] **14**, I, 23, 104; *Gazz. chim. ital.* **35**, II, 245; *C.-B.* **1905**, I, 1072) im Mittel zu 127.6 (die Einzelwerte schwanken zwischen 126.65 und 128.30). Das Te geht meist als vierwertiges Ion in Lsg.; in n.HCl, 10 %ig. KCl, 10 %ig. KNO_3 und 10 % $Na_4P_2O_7$ + HCl als sechswertiges Ion, nie als zweiwertiges. Gallo. Vgl. jedoch Müller u. Lucas (ds. Bd. S. 867 unten).

G. Allgemeines über die Verbindungen des Tellurs. a) *Wertigkeit und Verbindungsformen.* — Das Tellur tritt in seinen Verbindungen zwei-, vier- und sechswertig

auf. Die Tellurverbindungen entsprechen in ihrem Typus im allgemeinen den Verbb. des Schwefels und Selens, doch konnten bis jetzt nur wenige Fälle von Isomorphie zwischen Tellurverbindungen und den analog zusammengesetzten Schwefel- und Selenverbindungen beobachtet werden. Namentlich besteht keine Mischfähigkeit zwischen Kaliumtellurat einerseits und Kaliumsulfat, -selenat, -chromat, -wolframat, -molybdat, -manganat und -ferrat andererseits. RETGERS (*Z. physik. Chem.* 8, (1891) 70). STAUDENMAIER. Zwar sind die Telluride, Selenide und Sulfide von Pb und Ag sämtlich regulär, aber bei so einfach zusammengesetzten Körpern ist die reguläre Form nach dem Gesetz von BUYS-BALLOT natürlich. RETGERS (*Z. physik. Chem.* **14**, (1894) 17; **16**, (1895) 654). Außerdem kristallisieren die Doppelhalogenide der allgemeinen Formel $2Rh,Teh_4$ und $2Rh,Seh_4$ (h = Cl, Br, J; R = K, Rb, Cs, NH_4) in regulären Oktaedern, WHEELER, MUTHMANN (*Ber.* **26**, (1893) 1008), allein reguläre Doppelsalze derselben Zusammensetzung bilden auch die nicht isomorphen Elemente Si, Sn und Pb, sowie einige Platinmetalle. RETGERS (*Z. physik. Chem.* **12**, (1893) 595). Isomorph sind die Doppelbromide von Se und Te mit Dimethylamin, NORRIS u. MOMMERS (*Am. Chem. J.* **23**, (1900) 486; *C.-B.* **1900**, II. 158), nicht isomorph sind dagegen die sauren Selenate und Tellurate des Rb und Cs. NORRIS u. KINGMAN (*Am. Chem. J.* **26**, (1901) 318; *C.-B.* **1901**, II, 1111). Vgl. auch G. PELLINI (*Atti dei Linc.* [5] **15**, I, 711; *C.-B.* **1906**, II, 659). Isodimorph mit der analogen Selenverb. ist dagegen das Diphenyldibromtellurid $(C_6H_5)_2TeBr_2$. G. PELLINI (*Atti dei Linc.* [5] 15, I, 629; *C.-B.* **1906**, II, 427). — Ueber Verdrängungen in der Schwefel-, Selen-, Tellur-Gruppe: KRAFFT u. STEINER (*Ber.* **34**, (1901) I, 560).

b) *Spektrum.* — Das Te zeigt, wie S und Se, ein Banden- und ein Linienspektrum, welche beide in GEISSLER'schen Röhren erhalten worden sind; das erstere wurde von SALET (*Ann. Chim. Phys.* [4] **28**, 49; *J. B.* **1871**, 166) beschrieben, das letztere von THALÉN (*Nova Acta Upsal.* [3] **6**, (1868)), sowie von HARTLEY u. ADENEY (*Proc. Roy. Soc.* **35**, 148; *J. B.* **1883**, 245). — Ueber das Funkenspektrum des Te: KÖTHNER (*Ann.* **319**, (1901) 1); A. DE GRAMONT (*Compt. rend.* **127**, (1898) 866), über die kontinuierlichen Strahlen im Funkenspektrum des Te: HARTLEY (*Proc. Roy. Soc.* **78**, A. 403; *C.-B.* **1907**, I, 525). — Ueber Beziehungen des Spektrums des Te zu denen des S und Se: DITTE (*Compt. rend.* **73**, (1871) 622; *J. B.* **1871**, 170). — A. GRÜNWALD (*Monatsh.* **1889**, 829) fand im Tellurspektrum im Ultraviolett eine Strahlengruppe, die er auch im Spektrum von Sb und Cu nachwies. KÖTHNER (s. oben) fand im Funkenspektrum eine ganze Reihe Koincidenzen von Tellurlinien mit solchen anderer Elemente: Cu, Sb, Tl, In. Diese Linien veränderten mit fortschreitender Reinigung des Te ihren Charakter nicht im mindesten, während die charakteristischen Linien der ursprünglich nachgewiesenen Verunreinigungen (Bi, Sb, Ag, Au) allmählich vollständig verschwanden. — Vgl. auch S. 869.

Die *Atomrefraktion* des Te berechnen G. PELLINI u. A. MENIN (*Gazz. chim. ital.* **30**, II, 465; *C.-B.* **1901**, I, 84) aus den bei den Halogeniden und bei organischen Verbb. gefundenen Werten nach der Formel von GLADSTONE zu 32.06 bis 33.81, nach der Formel von LORENZ-LORENTZ zu 15.28 bis 16.66.

c) *Physiologische und pharmakologische Wirkung der Tellurverbindungen.* — Die Lsgg. der Tellurverbindungen schmecken metallisch; sie sind für Tiere giftig, HANSEN (*Ann.* **86**, (1853) 208); CZAPEK u. WEIL (*Arch. exp. Path.* **32**, 438); RABUTEAU (*Ann. Chim. Phys.* [6] **10**, (1887) 121). Die tellurige Säure und die Tellursäure wird im Organismus zu Te reduziert, und gleichzeitig bildet sich eine flüchtige, knoblauchartig riechende Te-Verb., welche durch die Lungen und die Haut abgesondert wird. WÖHLER, HANSEN. BEYER (*Du Bois-Raymond's Arch.* **1895**, 225; *C.-B.* **1895**, II, 311); MYLIUS (*Ber.* **34**, (1901) II, 2219). — 0.1 %ige Lsgg. von K_2TeO_3, K_2TeO_4 und H_6TeO_6 sind für niedere Tiere und Pflanzen unschädlich oder doch nur ein schwaches Gift. BOKORNY (*Chem. Ztg.* **1893**, 1598; **1894**, 1739). — Tellurverbb. werden durch Schimmelpilze unter Auftreten eines charakteristischen, knoblauchartigen Geruches zersetzt. Im Gegensatz zum As werden freies Te und unl. Te-Verbb. nicht oder nur in geringem Maße angegriffen. Die Mikroben verwande[illegible] l. Te-Verbb. in leicht [illegible]tige Aethylverbindungen. A. M[illegible] **18**, **475**; 1902, I, 1245), O. ROSENHEIM ([illegible] **1902**, [illegible]). — Tellursalze, besonders [illegible] durch

Mikroorganismen (Hyphomyceten, Schizomyceten und die verschiedensten Bakterien) unter mehr oder weniger tiefer Schwärzung zersetzt. Die Rk. tritt immer sehr schnell, unter günstigen Verhältnissen in zwei bis drei Min., ein. Je nach der Qualität der Keime, ihrer Lebensfähigkeit und auch je nach der Menge der Tellursalze erscheint eine dunkelbraune, braungrüne oder direkt schwarze, manchmal auch mehr violette Färbung. B. Gosio (*Atti dei Linc.* [5] **13**, I, 422; *C.-B.* **1904**, II, 175). — Selbst ziemlich große Dosen von Te (als TeO_2, Na_2TeO_3, Na_2TeO_4 und Tellurtartrat intern verabreicht) alterieren den Stoffwechsel von Hunden, die in N-Gleichgewicht gebracht worden waren, nicht merklich. Große Gaben bewirkten Erbrechen, Appetitlosigkeit, Verlangsamung der Magenverdauung und Somnolenz. Subkutan injiziertes Tellurtartrat verursachte Aufregung, Zittern, dann Abnahme der Reflexe und Somnolenz, Lähmung, Bewußtlosigkeit, Atemstillstand und Tod. An der Injektionsstelle fand sich in Haut und Muskeln viel met. Te abgelagert, doch enthielten auch die meisten übrigen Organe und Gewebe reichlich Te. Die Ausscheidung des Te erfolgt stets zum Teil durch die Lungen in der Form von *Tellurmethyl*, dessen penetranten, lauchartigen Geruch die Exspirationsluft oft noch Monate nach der letzten Tellurgabe zeigt. Auch Fäces und Urin sowie die Hautausscheidungen weisen diesen charakteristischen Geruch auf. Beim Menschen bewirkt TeO_2, in Dampfform durch die Lungen aufgenommen, Ekel, Verstopfung, Verstimmung und Schlafsucht. Auch hier stellt sich die Ausscheidung von Methyltellurid durch Lunge und Haut, sowie in den Fäces ein. L. D. Mead u. W. J. Gies (*Am. J. Physiol.* **5**, 104; *C.-B.* **1902**, II, 1065).

H. Analytisches. I. *Qualitatives.* — Ueber die Rkk. des met. Tellurs s. S. 865; über die Rkk. des Tellurwasserstoffs: S. 873; der tellurigen Säure und ihrer Salze: S. 877 u. 879; der Tellursäure und der Tellurate: S. 881 u. ff.

Ueber den Nachweis von Te mittels $SnCl_2$: G. Pellini (*Atti dei Linc.* [5] **12**, II, 312; *C.-B.* **1903**, II, 1472); in Wismutsubnitrat: Bonz u. Sohn (*Schweiz. Wchschr. f. Pharm.* **43**, 197; *C.-B.* **1905**, I, 1546). — Ueber hüttemänn. Untersuchung von Tellurerzen s. S. 854 unter B).

II. *Quantitatives.* 1. *Gravimetrische Bestimmung als Te*: Mac Ivor (*Chem. N.* **87**, (1903) 17, 163; *C.-B.* **1903**, I, 418, 1095); Gutbier (*Ber. physik.-med. Soc. Erlangen* **1904**, 130). — Durch Ausfällen mittels SO_2 bei Gegenwart von HJ: G. Frerichs (*J. prakt. Chem.* [2] **66**, (1902) 261; *C.-B.* **1902**, II, 1153); Gutbier u. Wagenknecht (*J. prakt. Chem.* [2] **71**, (1905) 54; *C.-B.* **1905**, I, 467). — Durch Ausfällung mit Hydrazinsalzen: Jannasch u. Müller (*Ber.* **31**, (1898) 2377; *C.-B.* **1898**, II, 1034); Gutbier (*Ber.* **34**, (1901) II, 2724; *C.-B.* **1901**, II, 953). — Durch Ausfällen mittels H_3PO_2: Gutbier (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 295; *C.-B.* **1902**, II, 1341). — Durch Fällung mit Glucose in alkalischer Lsg.: Stolba (*Z. anal. Chem.* **11**, (1872) 437); Kastner (*Z. anal. Chem.* **14**, (1875) 142); Donath (*Z. angew. Chem.* **1890**, 214). — Durch Elektrolyse: G. Pellini (*Atti dei Linc.* [5] **12**, II, 312; **13**, II, 275 [mit rotierender Kathode]; *C.-B.* **1903**, II, 1472; **1904**, II, 1253); G. Gallo (*Atti dei Linc.* [5] **13**, I, 713; **14**, I, 23, 104; *Gazz. chim. ital.* **35**, II, 245; *C.-B.* **1904**, II, 671; **1905**, I, 1072).

2. *Titrimetrische Bestimmung.* — Durch $SnCl_2$: Brauner (*Monatsh.* **11**, (1891) 526). — Durch $KMnO_4$: Brauner (*Monatsh.* **12**, (1892) 34), neben Haloidsalzen: Gooch u. Peters (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **8**, (1899) 122; *Z. anorg. Chem.* **21**, (1899) 405). — Jodometrische Methoden: Gooch u. Howland (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 132); Gooch u. Morgan (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **2**, (1896) 271; *C.-B.* **1896**, II, 926); Norris u. Fay (*Am. Chem. J.* **20**, (1898) 278; *C.-B.* **1898**, I, 1149); Gutbier u. Resenscheck (*Ber. physik.-med. Soc. Erlangen* **1904**, 138).

Ueber die Bestimmung des Te in Mineralien: Ch. H. Fulton (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 586); Donath (*Z. angew. Chem.* **1890**, 216) in Erzen, Schlichen; Mac Ivor (*Chem. N.* **86**, (1902) 308; *C.-B.* **1903**, I, 353); in Rohkupfer: Egleston (*Chem. N.* **47**, 51; *J. B.* **1883**, 1676); E. Keller (*J. Am. Chem. Soc.* **19**, 771; *C.-B.* **1897**, II, 1092); im elektrolyt. Cu-Schlamm: Lenher (*J. Am. Chem. Soc.* **21**, 347; *C.-B.* **1899**, I, 1099).

III. *Trennung des Tellurs von*: 1. *Antimon*: Muthmann u. Schröder (*Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 433); Gutbier (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 260). — 2. *Kupfer, Silber,*

Quecksilber durch Elektrolyse: Edgar F. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, (1903) 892). Vgl. a. S. 855. — 3. *Palladium*: Jannasch (*Ber* **31**, (1898) 2377). — 4. *Phosphorsäure*: Mittels Hydroxylaminchlorhydrat, Jannasch u. Heimann (*Ber.* **31**, (1898) 2377). — 5. *Selen*: Gooch u. Peirce (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **1**, (1896) 181); Jannasch u. Müller (*Ber.* **31**, (1898) 2377); F. D. Crane (*Am. Chem. J.* **23**, (1900) 408); E. Keller (*J. Am. Chem. Soc.* **22**, (1900) 241); Pellini (*Gazz. chim. ital.* **33**, I, (1903) 515). — Ueber Trennung des Te von S und Se s. S. 855, 860. — 6. *Wismut*: Gutbier (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 331). — Ueber die Trennung von TeO_2 und TeO_3 von verschiedenen Stoffen durch Verflüchtigung des Te im HCl-Strome: R. W. Tunnel u. E. F. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **21**, (1899) 929); A. Berg (*Bull. soc. chim.* [3] **33**, (1905) 1310).

J. Verwendung von Tellurverbindungen. Tellurite (und Selenite) können als gute Erkennungszeichen des Bakterienlebens verwendet werden, da sie durch Mikroben zersetzt und in gefärbte, schwarze (bzw. rote) Reduktionsprodukte umgewandelt werden, welche die Mikroorganismenzellen pigmentieren. Kaliumtellurit ist geeignet, die Sterilität von Fll., die zu Injektionen bestimmt sind, anzuzeigen. Scheurlen (*Z. Hygiene* **33**, 135; *C.-B.* **1900**, I, 560); B. Gosio (*Atti dei Linc.* [5] **14**, II, 188; *Z. Hygiene* **51**, 65; *C.-B.* **1905**, II, 922; **1906**, I, 68).

Tellur und Wasserstoff.

Ritter (*Gilb.* **29**, (1808) 148) beobachtete, daß, wenn bei der Elektrolyse des W. Te als Wasserstoffpol eingeschaltet wird, sich kein H an demselben ausscheidet, sondern sich eine Tellurwasserstoffverbindung von „stark färbender Wirkung“ bilde. H. Davy (*Phil. Trans.* **1810**, 27; *Gilb.* **37**, (1811) 49) fand bei Wiederholung dieses Versuches mit KOH-haltigem W., daß sich dieses in der Nähe des Te infolge der B. von Tellurwasserstoff purpurrot färbt und daß aus dieser Lsg. durch den O der Luft ein brauner Körper gefällt wird, welchen er als eine Verb. des Te mit weniger H, als der gewöhnliche Tellurwasserstoff enthält, betrachtete. Magnus (*Pogg.* **17**, (1829) 521) stellte jedoch fest, daß dieses braune Pulver Tellur ist. Verwendet man bei der Elektrolyse angesäuertes W., so findet, da der Tellurwasserstoff hierin schwerer l. ist und sich deshalb sofort verflüchtigt, keine Abscheidung von Te statt. Magnus. — Weiteres über das kathodische Verhalten des Te s. S. 867. — Leitet man tellurwasserstoffhaltigen H — durch Einw. von H_2SO_4, in der TeO_2 gelöst ist, auf Zn dargestellt — in eine Lsg. von TeO_2 in konz. H_2SO_4, so färbt sich die Fl in kurzer Zeit infolge der B. von Schwefeltellursesquioxyd (siehe unter „Tellur und Schwefel“) rot nach: $2H_2Te + TeO_2 + 3H_2SO_4 = 3TeSO_3 + 5H_2O$. Bei fortgesetztem Einleiten des Gasgemenges verschwindet die rote Farbe und es scheidet sich ein braunschwarzer, zuweilen blättriger und kristallinischer, metallglänzender Körper aus, der höchstwahrscheinlich ein *Wasserstoffpertellurid* ist. Der Nd. kann nämlich wegen seines Aussehens nicht wohl Tellur sein und weil auf diese Weise ausgeschiedenes Te in konz. H_2SO_4 l. ist. Er löst sich ferner bei Luftabschluß langsam in k. konz. H_2SO_4 unter Entw. von SO_2, während sich Te ohne eine solche löst. In H_2SO_4, welche TeO_2 enthält, ist er mit roter Farbe ll. Läßt man ihn in Berührung mit der H_2SO_4, aus der er gefällt wurde, an der Luft stehen, so wird er langsam gelöst, und zwar schreitet die Lsg. von oben nach unten fort, ist also der Einw. der Luft zuzuschreiben. Demnach wird das Wasserstoffpertellurid in Berührung mit H_2SO_4 von der Luft ziemlich rasch, von H_2SO_4 allein langsamer unter deren Reduktion zu SO_2 oxydiert. Divers u. Shimose (*Ber.* **16**, (1883) 1014).

Tellurwasserstoff. H_2Te. Tellurwasserstoffsäure. — Wurde von H. Davy 1810 entdeckt. — A. *Bildung.* — 1. Beim heftigen Erhitzen von Te in einer H-Atmosphäre (s. S. 865). — 2. Bei der Einw. von SS. auf verschiedene Tellurmetalle, Kaliumtellurid, H. Davy, Bineau, Zink- oder Eisentellurid, Berzelius, Magnesiumtellurid, Berthelot u. Fabre (*Ann. Chim. Phys.* [6] **14**, (1887) 103; *J. B.* **1887**, 241). Aluminiumtellurid wird schon von W. unter Tellurwasserstoffentw. zersetzt. Wöhler (*Pogg.* **11**, (1827) 161); de Forcrand u. Fonzes-Diacon (*Compt. ren d.* **134**, (1902) 1209; *C.-B.* **1902**, II, 10). — 3. Bei der Behandlung von Zn mit verd. H_2SO_4, in welcher TeO_2 gelöst ist. Divers u. Shimose (*Ber.* **16**, (1883) 1014). — 4. Bei der Elektrolyse verd. H_2SO_4 unter Verwendung einer Tellurkathode. Poggendorff (*Pogg.* **75**, (1848) 350); E. Ernyei (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 313.

B. *Darstellung.* — 1. Man zersetzt Zink- oder Eisentellurid, Berzelius, Magnesiumtellurid, Berthelot u. Fabre, mit verd. HCl in mit N von Luft

befreitem Apparate und sammelt das Gas über Hg. HCl wirkt auf Zink- und Eisentellurid nur ein, wenn diese überschüssiges Metall enthalten: dann erhält man ein wasserstoffhaltiges Gas. Calcium- und Baryumtellurid liefern einen unregelmäßigen Strom; am geeignetsten ist das durch Erhitzen von Mg im Tellurdampf zu erhaltende Magnesiumtellurid, bei dessen Zers. man ein von KOH vollständig absorbierbares Gas erhält. BERTHELOT u. FABRE. — Man läßt eine überschüssige 30 %ige luftfreie Lsg. von HPO_3 auf Aluminiumtellurid, Al_2Te_3, einwirken. DE FORCRAND u. FONZES-DIACON (*Ann. Chim. Phys.* [7] **26**, (1902) 258). — 2. Durch Elektrolyse ca. 50 %iger H_2SO_4 bei —15° bis —20° mit 220 Volt unter Verwendung einer Tellurkathode in einem luftfreien Apparate erhält man ein Gas von nur 5 bis 6 % H, welches man trocknet und mit festem CO_2 abkühlt (vgl. unten). ERNYEI (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 313). Über die Apparatur s. das Original.

C. *Physikalische Eigenschaften.* — Bei gewöhnlicher Temp. farbloses Gas von unangenehmem, dem H_2S ähnlichem Geruch. DAVY. Der Geruch ist wesentlich verschieden von dem des H_2S; er ist nicht so stark, auch nicht so unerträglich wie der des H_2Se, und erinnert entfernt an den des AsH_3. Beim Einatmen ruft er nicht die beim H_2Se auftretenden Erscheinungen hervor. BERTHELOT u. FABRE. Rötet anfangs Lackmus, verliert jedoch diese Eigenschaft durch Waschen mit W., entweder weil das lufthaltige W. das Gas zerstört, oder weil es die beigemengte HCl entzieht. H. DAVY. DD. 65.1 (H_2 = 1) bzw. 4.49 (Luft = 1); ber. für H_2Te 64.8 bzw. 4.48. ERNYEI (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 317). BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* [2] **68**, (1838) 424) hatte die Dampfdichte zu 4.49 indirekt berechnet (s. unten). — Verflüssigt sich beim Abkühlen mit festem CO_2 zu nadelförmigen, citronengelben Kristallen, welche bei ungefähr —54°, ERNYEI, —48°, FONZES-DIACON, zu einer grünlichgelben Fl. schmelzen. $D.^{20}$ des fl. H_2Te 2.57. DE FORCRAND u. FONZES-DIACON. Kp_{760} 0°, DE FORCRAND u. FONZES-DIACON, über 0°, ERNYEI. — Die Bildungswärme ist negativ: Te (fest) + 2H = H_2Te (gasförmig) —35 Kal., berechnet aus der bei der Zers. des Gases durch $FeCl_3$ auftretenden Wärmetönung. BERTHELOT u. FABRE. — Löst sich in W. mit blaßroter Farbe; die Lsg. zersetzt sich an der Luft ziemlich rasch unter Abscheidung von Tellur. H. DAVY. ERNYEI. Die Lsg. in 95 %igem A. ist luftbeständig. C. WHITEHEAD (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, (1895) 849; *C.-B.* **1896**, I, 86).

D. *Chemisches Verhalten.* — Sehr wenig beständig; zerfällt nach einiger Zeit von selbst, sogar im Dunkeln. BERTHELOT u. FABRE. Auch im zugeschmolzenen Glasrohr geht die Zers. vor sich. Auch in einer Kältemischung kann man H_2Te nur zwei Tage aufbewahren, aber schon unter 0° zersetzt er sich in Te und Wasserstoff. ERNYEI. — Beim Erwärmen dissoziiert er, ähnlich H_2Se, bei verhältnismäßig niedriger Temp., ist bei etwas höherer Temp. wieder beständiger und zerfällt bei weiterer Steigerung der Temp. wieder in stärkerem Grade. DITTE (*Compt. rend.* **74**, (1872) 984; *J. B.* **1872**, 182). — Entzündet sich an der Luft bei Berührung mit einer Flamme und verbrennt mit hellem, blauem Lichte zu TeO_2 und H_2O. DAVY. ERNYEI. In Berührung mit feuchter Luft zersetzt sich das Gas augenblicklich; bringt man befeuchtetes Filtrierpapier damit in Berührung, so schwärzt es sich sogleich. BERTHELOT u. FABRE. DE FORCRAND u. FONZES-DIACON. — Bildet bei der Einw. auf Alkalimetallhydroxyde in W. lösliche, bei derjenigen auf viele andere Metallsalze in demselben unl. Telluride. DAVY, BERZELIUS. Beim Einleiten von H_2Te in Lsgg. von Salzen entstehen keine Telluride, weil sich dabei freie SS. bilden, welche die Telluride wieder zersetzen. Beim Einleiten in KOH scheidet sich durch den in der Lsg. enthaltenen O wenig Te aus, welches sich später in dem entstandenen K_2Te mit dunkelroter Farbe auflöst. Falls die KOH sauer-

stofffrei war, ist die K_2Te-Lsg. farblos. ERNYEI. — Cl wirkt heftig ein unter Abscheidung von Te, welches sich rasch in Tellurchlorid verwandelt. H. DAVY. Setzt sich mit einer Lsg. von $TeCl_4$ um nach: $TeCl_4 + 2H_2Te = 3Te + 4HCl$. WHITCHEAD. — Wss. J- oder Br-Lsgg. werden durch H_2Te entfärbt. ERNYEI. — H_2Te reduziert $FeCl_3$-Lsg. unter Wärmeentw. nach: $2FeCl_3aq + H_2Te = Te + 2FeCl_2aq + 2HClaq + 58.2$ Kal. BERTHELOT u. FABRE. $HgCl_2$ wird zu HgCl reduziert. KNO_3 wird nicht reduziert. ERNYEI. — Durch erhitztes Sn wird dem H_2Te sämtliches Te entzogen, und es bleibt ein dem Vol. des unzersetzten Gases gleiches Vol. H zurück. BINEAU. Hieraus berechnete BINEAU die D.

Tellur und Sauerstoff.

Uebersicht: A. Tellurmonoxyd, TeO, S. 874. — B. Tellurdioxyd, TeO_2, S. 874. — C. Tellurige Säure, H_2TeO_3, S. 880. — D. Tellurtellurat, $2TeO_2,TeO_3$, S. 880. — E. Tellurtrioxyd, TeO_3, S. 880. — F. Hydrate des Tellurtrioxydes (Spezialübersicht im Text), S. 881.

A. TeO, *Tellurmonoxyd. Bildung.* — Die Versuche von BERZELIUS, dieses Oxyd durch Erhitzen von TeO_2 mit Te oder durch Einw. von trockenem Na_2CO_3 auf $TeCl_2$ darzustellen, waren erfolglos. — 1. Beim Erhitzen von Schwefeltellursesquioxyd (s. unter „Tellur u. Schwefel") auf 180° bis 230° im Vakuum nach: $STeO_3 = TeO + SO_2$. Zur Beseitigung unveränderten Schwefeltellursesquioxyds bzw. von gebildetem TeO_2 und SO_2 wäscht man das erhaltene Prod. mit verd. Na_2CO_3-Lsg. DIVERS u. SHIMOSE (*Ber.* **16**, (1883) 1004). — 2. In geringer Menge bei der Zers. von Schwefeltellursesquioxyd mit Wasser. — 3. Beim Eingießen der roten Lsg. des Te in H_2SO_4 (s. oben S. 865 u. 866) in viel Wasser. DIVERS u. SHIMOSE. — Vgl. über 2) und 3) „Schwefeltellursesquioxyd" unter „Tellur u. Schwefel".

Eigenschaften. — Nach 1) amorphe, poröse, zerreibliche M. von schwarzer Farbe mit einem Stich ins Braune; nimmt durch gleitenden Druck Graphitglanz an. Ist in trockener Luft bei gewöhnlicher Temp. ganz beständig. Zerfällt beim Erhitzen im Vakuum in Te und TeO_2; geht beim Erhitzen an der Luft langsam in TeO_2 über. In feuchtem Zustande scheint es sich an der Luft zu TeO_2 zu oxydieren. — W. ist ohne Einw. — Verd. SS. wirken langsam zersetzend; konz. HCl spaltet beim Erhitzen sofort in TeO_2 und Te. HCl wird von dem Oxyd ohne sichtbare Veränderung absorbiert; das damit beladene Oxyd schmilzt beim Erwärmen, und es sublimiert alsdann $TeCl_2$. SO_2 reduziert langsam zu Te. Konz. H_2SO_4 löst zunächst völlständig mit roter Farbe; aus der Lsg. scheidet sich aber bald kristallinisches Tellursulfat ab nach: $2TeO + 3H_2SO_4 = Te(SO_4)_2 + STeO_3 + 3H_2O$. Vgl. „Schwefeltellursesquioxyd". Von SO_3 wird es auch beim Erhitzen nicht verändert. HNO_3 und andere saure Oxydationsmittel oxydieren rasch, weniger leicht neutrale und alkalische. $KMnO_4$ wird zu K_2MnO_4 reduziert. — Kaltes wss. KOH wirkt nur langsam ein, kochendes zersetzt unter Abscheidung von Te.

Verbb. des TeO konnten nicht dargestellt werden. — Gef. 90.0 und 88.8 % Te; ber. für TeO (Te = 128) 88.9 %. DIVERS u. SHIMOSE.

B. TeO_2, *Tellurdioxyd.* — Tellurige Säure a), BERZELIUS, wasserfreie tellurige Säure, H. ROSE. — Findet sich sehr selten in der Natur als Tellurit, Tellurocker. — I. *Bildung und Darstellung.* — 1. Beim Verbrennen des Te an der Luft (s. S. 865). — 2. Durch Einw. von HNO_3 und h. H_2SO_4 auf Te (s. S. 865). Mit SO_2 gefälltes Te wird von HNO_3

vom spez. Gew.	1.10	1.15	1.20	1.25
angegriffen bei	+8° bis +10°	+1° bis +4°	—5° bis —7°	—10°.

Dabei bleibt ein wenig einer filzartigen, aus kleinen Nädelchen bestehenden M. ungelöst, deren Menge um so größer, je verdünnter die Säure ist; dieser Körper, wahrscheinlich ein sehr basisches Tellurnitrat, geht im Laufe von kurzer Zeit in TeO_2 über. Fügt man W. von 22° zu den Lsgg. in SS. der D. 1.20 und 1.25, so scheidet sich kristallinisches TeO_2 aus; wird W. von 8° den Lsgg. in SS. von D. 1.10 und 1.15 sofort nach ihrer Bereitung zugesetzt, so scheidet sich ein käseartiger, aus kleinen Nadeln bestehender Nd. — vermutlich gleichfalls ein sehr basisches Nitrat — aus, der ziemlich rasch in TeO_2 übergeht. Ist die Temp. bei der Lsg. über 30 bis 35° gestiegen oder sind die Lsgg. schon einige Zeit bereitet, so wird durch W. nicht dieser käseartige Körper gefällt, sondern es scheidet sich TeO_2 aus. Verdampft man in der Wärme bereitete Lsgg. von Te in HNO_3 von höherem spez. Gew. als 1.15, so scheidet sich bas. Tellurnitrat (s. unter „Tellur u. Stickstoff") aus: demnach bildet sich bei der Einw. von HNO_3 in der Kälte zunächst ein sehr basisches Nitrat, möglicherweise auch tellurige Säure, welche bei gewöhnlicher Temp. in TeO_2 übergehen. Ist viel HNO_3 vorhanden, so verbindet sich dieses basische Nitrat damit im Laufe der Zeit und bei Erhöhung der Temperatur. Klein u. Morel (*Ann. Chim. Phys.* [6] 5, (1885) 59). — Gießt man eine in der Kälte bereitete Lsg. von Te in verd. HNO_3 in k. W., so scheidet sich tellurige Säure aus. Berzelius. Nach Gutbier (*Studien über das Tellur*, S. 46) ist es notwendig, die salpetersaure Lsg. des Te vorsichtig mit $(NH_4)_2CO_3$ zu neutralisieren und den erhaltenen weißen flockigen Nd. mit h. W. bis zum Aufhören der Ammoniakreaktion dekantierend zu waschen. — Zur Darst. überläßt man die Lsg. des Te in mäßig konz. warmer HNO_3 längere Zeit sich selbst, Berzelius, oder man verdünnt sie mit Wasser, Klein u. Morel; die aus der unverdünnten salpetersauren Lsg. sich ausscheidenden Kristalle von TeO_2 enthalten höchstens $^1/_2$ % HNO_3 beigemengt, welche sich beim Erhitzen unter schwachem Verknistern verflüchtigt. Berzelius. Oder man verdampft die Lsg. des Te in HNO_3 zur Trockene und glüht schwach. Berzelius, Wills (*Ann.* **202**, (1880) 246); Klein u. Morel; man erhitzt auf etwa 200°, H. Rose (*Anal. Chemie*, 6. Aufl. **2**, 434), auf 400°, Brauner. Nach Gutbier (*a. a. O.*, S. 47) soll die HNO_3 erst bei so hoher Temp. entweichen, daß sich zugleich etwas TeO_2 verflüchtigt. — Nach Oppenheim (*J. prakt. Chem.* **71**, (1857) 271) erhält man schöne Kristalle durch Zusatz von A. zur salpetersauren Lsg. — Aus einer bis zur Entfärbung erhitzten Lsg. von Te in konz. H_2SO_4 scheidet sich beim Erkalten ein leicht in W. l. Salz (?) aus. Fischer. Verdampft man die Lsg. von Te in konz. H_2SO_4 zur Trockene und erhitzt bis zur Verflüchtigung des Ueberschusses der H_2SO_4, so bleibt basisches Tellursulfat, $(Te_2O_3)SO_4$, zurück. Berzelius. Dasselbe Sulfat kristallisiert aus einer Lsg. von TeO_2 in mehr als 50 %iger H_2SO_4, Brauner (*Monatsh.* **1891**, 34), in mit der drei- bis vierfachen Menge W. verd. H_2SO_4, Klein u. Morel, während aus der Lsg. in 20 %iger H_2SO_4 das TeO_2 sich unverändert wieder abscheidet. Brauner. — Sowohl das Nitrat als das Sulfat werden durch h. W. völlig unter Abscheidung von TeO_2 zersetzt. Klein u. Morel. — 3. Beim Erhitzen von Te mit wss. NH_3 im geschlossenen Rohr bildet sich ein nicht näher untersuchtes Ammoniumtellurit. Flückiger (*Pharm. Viertelj.* **12**, (1863) 332). — 4. Durch Erhitzen von Tellursäure. Berzelius. Staudenmaier. — 5. Bei der Zers. einer sd. h. Lsg. von $TeCl_4$ in HCl durch Eingießen in h. Wasser. Berzelius. Schöne Kristalle erhielt Oppenheim auf diese Weise nicht. — Um TeO_2 von Pb, Cu usw. zu befreien, behandelt man es mit einer Lsg. von K_2S, filtriert von den Sulfiden ab, fällt aus dem Filtrat mit einer Säure TeS_2, und erhitzt dieses in einer Retorte bei sehr allmählich gesteigerter Temp., bis S, event. auch Se und As sich vollständig verflüchtigt haben. Berzelius. Vgl. auch H. Rose (*Anal. Chem.* 6. Aufl. **2**, 435 ff.).

II. *Eigenschaften.* — Tellurdioxyd ist in zwei Modifikationen bekannt. 1. Tetragonal. a : c = 1 : 1,1076. Die aus salpetersaurer Lösung von Klein u. Morel (*Ann. Chim. Phys.* [6], **5**, (1885) 69 u. 10 (1887) 108) erhaltenen Kristalle zeigen oktaederähnliche, doppeltbrechende Kristalle. Von B. Braunke aus heißer 20%iger Schwefelsäure erhaltene Kristalle zeigen nach Vrba (*Z. Kryst.* 19, (1891) 1) die Kombination von o{111}, i{112}, a{100}, welche bei Zurücktreten von i sehr oktaederähnlich ist. $(112):(1\bar{1}2) = 51°42'$; $(112):(\bar{1}\bar{1}2) = 76°8'$; $(111):(1\bar{1}1) = 73°10'$; $(111):(11\bar{1}) = 65°6'$; $(111):1\bar{1}2) = 19°23'$. Keine Spaltbarkeit.

2. Tellurit, rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0,4566 : 1 : 0,4693. Březina (*Ann. Wiener Naturh. Mus.* **1**, (1886) 135; *Z. Kryst.* **13**, (1888) 610). Klein u. Morel erhielten aus dem Schmelzfluß rhombische Nadeln mit {010}, {100} und wahrscheinlich {101} als Endflächen. Natürliche Kristalle zeigen b{010} vorherrschend, m{110}, n{120} und einige komplizierte Prismen, am Ende o{111}. $(010):(111) = *71°53'$; $(111):(\bar{1}\bar{1}1) = *96°59'$; $(111):(1\bar{1}1):36°14'$. Vollkommen spaltbar nach b. Ebene der opt. Achsen {100}, c erste Mittellinie. S. a. Groth (*Chem. Kryst.* I, 97).

Kleine, farblose, diamantglänzende, oktaederähnliche Kristalle. Berzelius, Klein u. Morel, Vrba. Das in feuchtem Zustande durchsichtige Oxyd ist getrocknet milchweiß. Berzelius. Durch Zers. von Tellurnitrat oder -sulfat durch h. W. erhalten gelblichweißes, aus mkr., oktaederähnlichen Kristallen bestehendes Pulver, durch Erhitzen des Nitrats dargestellt, feines, weißes Pulver, das — seinem optischen Verhalten nach — wahrscheinlich mikrokristallinisch ist. Klein u. Morel. — Die beim langsamen Erkalten von geschmolzenem TeO_2, ev. beim Abgießen des noch flüssigen vom teilweise erstarrten, entstehenden nadelförmigen Kristalle gehören dem rhombischen System an, Klein u. Morel, sind vielleicht monoklin. Vrba.

Durch organische Stoffe wird TeO_2 bräunlich gefärbt; erhitzt man ein solches Oxyd in einem Glasrohr, so wird es zuerst schwarz und dann farblos. Berzelius, Staudenmaier. — D. des tetragonalen 5.67 bei 15 bis 19°, Klein, 5.90 für die kleinsten und größten Kriställchen, Vrba, des durch Erhitzen des Nitrats dargestellten, nicht über 350° erhitzten 5.68, Klein, des geschmolzenen 5.91 bei 0° und 5.88 bei 12°, Klein, 5.93 bei 20°, Schafařik (*Ber. Wien. Akad.* **47**, (1863) 256; *J. B.* **1863**, 15), 5.756 bei 12.5°, 5.784 bei 14°, Clarke (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **14**, (1877) 286; *J. B.* **1877**, 45). — Wird bei jedesmaligem schwächeren Erhitzen gelblich, bei stärkerem citronengelb. Schmilzt bei beginnender Glühhitze zu einer durchsichtigen, dunkelgelben Fl., welche sich an der Luft unter schwachem Rauchen verflüchtigt; erstarrt beim Erkalten unter Wärmeentw., so daß es wieder zum schwachen Glühen kommt, zu einer weißen, bei sehr langsamer Abkühlung durchscheinenden, kristallinischen M. Einzelne Tropfen erstarren oft zu einem durchsichtigen Glase. Verdampft bei höherer Temp. als das Te; das Sublimat bildet ein weißes Mehl. TeO_2 ist im bedeckten Tiegel ohne erheblichen Verlust schmelzbar. Berzelius, H. Rose (*Anal. Chemie,* 6. Aufl. **2**, 434); es findet eine merkliche Verflüchtigung schon bei 400 bis 500° statt, Brauner; auch bei längerem Erhitzen in einem Glasrohr vor dem Gebläse sublimiert nur sehr wenig und in geringe Entfernung. Staudenmaier. — In W. swl., nach Klein u. Morel im Verhältnis von 1 : 150000; die Lsg. rötet Lackmuspapier nicht. Rose. Rötet befeuchtetes Lackmuspapier erst nach längerer Zeit. Ist anfangs geschmacklos, zeigt aber dann einen unangenehmen Metallgeschmack. Berzelius. — Beim Erhitzen im H-Strom auf 300° wird es langsam zu Te reduziert. Staudenmaier (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 197). Beim Erhitzen mit Kohle findet die Reduktion unter schwacher Verpuffung, beim Erhitzen vor dem Lötrohr auf Kohle unter Brausen, Grünfärbung der Flamme, und Verdampfung des größten Teils des Te statt, das indessen

teilweise wieder verbrennt, wobei sich die Kohle weiß beschlägt. Berzelius. Auch durch Schmelzen mit KCN wird es reduziert. H. Rose (*Pogg.* **112** (1861) 308; *Anal. Chemie*, 6. Aufl. **2**, 431). — Ist in den meisten SS. nur wl., etwas reichlicher in HCl und HNO_3. Berzelius. Eine 20%ige H_2SO_4 löst beim Erwärmen etwa 0.7 %, eine 30%ige 0.85 %, eine 50%ige 4.4 % TeO_2. Diese Lsgg. sind übersättigt; nach einiger Zeit scheidet sich aus den verdünnteren Säuren unverändertes TeO_2, aus den konzentrierteren Tellursulfat ab. Brauner (*Monath.* **1891**, 34). — Mit SO_3 verbindet sich das TeO_2 nicht. Divers u. Shimose (*Ber.* **16**, (1883) 1008). Verd. HNO_3 löst in der Siedehitze etwas TeO_2; von dem Gehalt der Lsg. an HNO_3 ist es abhängig, ob sich aus einer solchen Lsg. allmählich das TeO_2 wieder abscheidet; vgl. hierüber „Tetratellurylnitrat" unter „Tellur und Stickstoff"; verdampft man die Lsg., so scheidet sich bei genügender Konzentration Tetratellurylnitrat aus. In mäßig konz. h. HNO_3 ist das Oxyd leicht löslich. Klein u. Morel. — Wss. KOH und NaOH lösen leicht, Alkalimetallkarbonate lösen beim Kochen, NH_3 löst nur sehr langsam. Beim Schmelzen mit Alkalimetallkarbonaten wird CO_2 ausgetrieben. Beim Schmelzen mit Alkalimetallnitraten bildet sich Tellurat. Berzelius. — TeO_2 addiert bei niederer Temperatur Halogenwasserstoffe. Ditte (s. unter „Tellur und Chlor, bzw. Brom").

III. *Salzartige Verbindungen des* TeO_2. a) *Mit Säuren. Tellurdioxydsalze.* — In den sog. „Tellurdioxydsalzen" fungiert als Kation das vierwertige Te oder die zweiwertigen Gruppen TeO, „Telluryl", Te_2O_3, „Pyrotelluryl", und Te_4O_7, „Tetratelluryl". Sie bilden sich bei der Einw. von SS. auf TeO_2, bzw. H_2TeO_3, das Nitrat und Sulfat auch bei der Lsg. von Te in HNO_3 und H_2SO_4. Sie sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist. Beim Erhitzen verlieren sie die Säure, wenn diese flüchtig ist (H_2SO_4,HNO_3) unter Hinterlassung von TeO_2; die Halogenverbb. sind meist unzersetzt flüchtig. Durch W. erleiden sie hydrolytische Spaltung. Beim Schmelzen mit KOH und Kohle liefern sie in W. mit roter Farbe l. Kaliumtellurid. Berzelius. Sie schmecken widrig metallisch, Berzelius, und wirken brechenerregend. Kölreuter. S. auch unter „Tellurite" S. 878. — *Verhalten der Lösungen* (meist der chlorwasserstoffsauren). — In Lsgg., die nicht zu sauer sind, wird durch W. ein Nd. von H_2TeO_3 bzw. basischem Salz hervorgebracht; dabei bleibt nur sehr wenig tellurige Säure gelöst; durch Zusatz von S. wird der Nd. wieder gelöst. Weinsäure verhindert die Fällung. — P fällt aus den Lsgg. Tellur, Berzelius; in A. gel. P gibt einen weißen, sich allmählich schwärzenden Nd., Fischer. H_3PO_3 reduziert zu Tellur, H. Rose (*Pogg.* **112**, (1861) 307; *Anal. Chemie*, 6. Aufl. **2**, 429), desgleichen H_3PO_2, Gutbier (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 295; *C.-B.* **1902**, II, 1341). — H_2S und $(NH_4)_2S$ fällen schwarzbraunes TeS_2, l. im Ueberschuß von $(NH_4)_2S$, sowie in NH_3 und KOH. Wehrle (*Z. Phys. Math.* **9**, 138). Nach Gutbier und Flury (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 272; *C.-B.* **1902**, II, 1295) fällt H_2S aus den sauren Lsgg. des vierwertigen Te bei gew. Temp. einen tieforangeroten Nd., der beim Erhitzen schwarz wird und aus einem Gemenge von Te und S in dem Verhältnis 1 zu 2 besteht. S. auch Becker (*Ann.* **180**, (1876) 260) und unter „Tellur und Schwefel". SO_2 fällt Te, ebenso hydroschweflige Säure, Donath (*Z. angew. Chem.* **1890**, 215; s. oben S. 854 u. 857), $Na_2S_2O_8$ ist in k. verd. Lsg. ohne Einw., in der Hitze wirkt es reduzierend. Gooch u. Howland (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 132). — Hydrazinsalze reduzieren quantitativ zu Tellur. Jannasch u. Müller (*Ber.* **31**, (1898) 2377; *C.-B.* **1898**, II, 1034); Gutbier (*Ber.* **34**, (1901) II, 2724; *C.-B.* **1900**, II, 953). Phenylhydrazin reduziert chlorwasserstoffsaure

Lsgg. von TeO_2 schon bei gew. Temp. unter heftiger Erwärmung und stürmischer Entw. von N zu Tellur. GUTBIER (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 257; *C.-B.* **1902**, II, 1310). — HJ reduziert zu Tellur. GOOCH u. HOWLAND. — Zn, KLAPROTH, LÖWE (S. 854), Sn, Sb, KLAPROTH, Fe, BERTHIER, STOLBA (S. 856), Cu, BERZELIUS, Cd, Pb, Hg verdrängen das Te aus diesen Verbb. Meist wird es dabei als schwarzes Pulver gefällt, welches beim Reiben Metallglanz annimmt; durch Pb wird es dendritisch abgeschieden; die Fällung ist gewöhnlich unvollständig; zuletzt wird oft ein basisches Tellursalz oder das Tellurit des betr. Metalles niedergeschlagen. FISCHER (*Pogg.* **12**, (1828) 502.) — NH_3, Alkalimetallhydroxyde und -karbonate fällen tellurige Säure in dicken, weißen Flocken, die sich im Ueberschuß des Fällungsmittels (bei Anwendung von Karbonat erst beim Erwärmen) völlig lösen. — Na_2HPO_4 gibt einen weißen Nd. — $BaCl_2$ erzeugt einen weißen, in NH_3 unl. Nd., $CaCl_2$ bringt erst auf Zusatz von NH_3 eine Fällung hervor. H. ROSE. — $SnCl_2$ und $FeSO_4$ reduzieren zu Te. Ersteres gibt einen schwarzen Nd.; bei größerer Verdünnung entsteht nach einiger Zeit eine braune Färbung, welche bei 1 T. Te in 600000 T. Fl. noch bemerkbar ist. $FeSO_4$ fällt nur in ziemlich neutraler Lsg. und bei einer bestimmten Konzentration. FISCHER (*Pogg.* **12**, (1828) 257). Auf die Reduktion des TeO_2 durch $SnCl_2$ gründete BRAUNER (*Monatsh.* **1890**, 527) eine volumetrische Bestimmungsmethode des Te. — Bleiacetat und $HgNO_3$ geben einen weißen, Kupferoxyd-Ammoniak einen graublauen Nd., FISCHER. — Ohne fällende Wrkg. sind $K_4Fe(CN)_6$, $K_3Fe(CN)_6$, $H_2C_2O_4$, Tannin. H. ROSE. — CrO_3 oxydiert in chlorwasserstoffsaurer und schwefelsaurer Lsg. zu Tellursäure, BRAUNER (*Monatsh.* **1890**, 532), ebenso in salpetersaurer, STAUDENMAIER (s. auch S. 858); die Rk. in chlorwasserstoffsaurer Lsg. braucht einige Stunden, die in schwefelsaurer Lsg. eine noch längere Zeit zu ihrer Vollendung. BRAUNER. — $KMnO_4$ oxydiert in chlorwasserstoff- und schwefelsaurer Lsg. — in letzterem Falle unter Entw. von O — nach: $2TeO_2 + KMnO_4 + 4HCl = 2TeO_3 + MnCl_2 + KCl + 2H_2O$. — $MnCl_3$ und $Mn_2(SO_4)_3$ oxydieren nicht. BRAUNER (*Monatsh.* **1891**, 31). — Bei der Elektrolyse saurer Lsgg. von TeO_2 scheidet sich Te von grauschwarzer Farbe aus, POGGENDORFF (*Pogg.* **75**, (1848) 349), SCHUCHT (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **1880**, 121); das Te wird als loses, nicht an der Kathode haftendes Pulver gefällt. WHITEHEAD (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, (1895) 849; *C.-B.* **1896**, I, 86). — Ueber die quantitative elektrolytische Abscheidung des Te: S. 871.

Das Tellurdioxyd bildet dem Kaliumantimonyltartrat entsprechende Verbb., z. B. *Kaliumtelluryltartrat*. BERZELIUS (*Lehrbuch*), KLEIN (*Ann. Chim. Phys.* [6] **10**, (1887) 114), BRAUNER (*Monatsh.* **1889**, 434), BECKER (*Ann.* **180**, (1876) 262). S. unter „Tellur u. Kohlenstoff".

b) *Salzartige Verbindungen des Tellurdioxydes mit Basen. Tellurite.* — Einige Eisentellurite kommen in der Natur vor (s. oben S. 858). Die Salze der tellurigen Säure lassen sich ableiten von der in freiem Zustande dargestellten gewöhnlichen tellurigen Säure H_2TeO_3, ferner von den hypothetischen Hydraten $H_2Te_2O_5$ (pyrotellurige Säure), $H_2Te_4O_9$ (= $4H_2TeO_3 - 3H_2O$; tetratellurige Säure), $H_2Te_6O_{13}$ (= $6H_2TeO_3 - 5H_2O$; hexatellurige Säure). Die Salze der Alkalimetalle können durch Einw. von deren Hydroxyden oder Karbonaten auf TeO_2 auf nassem oder trockenem Wege dargestellt werden. Die übrigen Salze erhält man teils durch Zusammenschmelzen, teils durch Umsetzung eines Salzes des betr. Metalles mit einem l. Alkalimetalltellurit. S[illegible], wenn die Base ungefärbt ist. Die Tellurite sind schm[illegible] kalten [illegible]eist kristallinisch. Die neutralen S[illegible] sich

leicht in W., die der Erdalkalimetalle schwierig, die der Erdmetalle und der schweren Metalle sehr schwierig. Die sauren Salze der Alkalimetalle werden durch W. zersetzt: tellurige Säure bzw. saure Tellurite werden abgeschieden und neutrales bzw. weniger saures Tellurit gehen in Lsg. In HCl lösen sich beinahe sämtliche Tellurite beim Erwärmen; diese Lsgg. zeigen die oben angegebenen Rkk. der Tellurdioxydsalze, soweit das Metall ohne Einfluß ist. — Kohle reduziert die meisten Tellurite in der Glühhitze, zum T. unter schwacher Verpuffung, zu Tellurmetall. BERZELIUS. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom bilden sich Telluride (s. unter „Tellur und Natrium" und unter „Cadmium und Tellur", Bd. IV, Abt. 1, S. 184). OPPENHEIM. Beim Glühen mit K oder mit K_2CO_3 und Kohle entsteht Kaliumtellurid, das sich in W. mit roter Farbe löst; diese Rk. findet beim $ZnTeO_3$ und Ag_2TeO_3 nicht statt. BERZELIUS. Auch beim Glühen des mit K_2CO_3 gemengten Tellurites im Wasserstoffstrom bildet sich Kaliumtellurid. H. ROSE (*Pogg.* **112**, (1861) 314; *Anal. Chemie*, 6. Aufl. **2**, 433). — Eine Mischung von TeO_2 oder Alkalitelluriten mit NH_4Cl färbt sich beim trockenen Erhitzen im Reagensrohre gelb, orange und schließlich schwarz, während zuerst ein weißes, später ein gelbes Sublimat entsteht. Der größte T. des Te bleibt als zinnweißer Regulus zurück; im Sublimat ist NH_4Cl neben TeO_2, $TeCl_4$ usw. enthalten. GUTBIER u. FLURY (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 152; *C.-B.* **1903**, II, 1266).

Verhalten der wässerigen Alkalimetalltelluritlösungen. — Sie werden durch das CO_2 der Luft zersetzt. Cl, Br und J oxydieren zu Tellurat, BERZELIUS, das letztere bei gewöhnlicher Temp. langsam, vollständig nur bei 100°, BRAUNER (*Monatsh.* **1891**, 29). H_2O_2 und Na_2O_2 oxydieren ebenfalls zu Tellurat. KÖTHNER (*Ann.* **319**, (1901) 1); GUTBIER u. WAGENKNECHT (*Z. anorg. Chem.* **40**, (1904) 260). — H_2S gibt mit Telluriten einen rotbraunen, rasch dunkelnden Nd. von TeS_2, das sich schnell in Te und S zersetzt. MAC IVOR (*Chem. N.* **87**, (1903) 209; *C.-B.* **1903**, I, 1372). Weiteres s. unter „Tellur und Schwefel". — Beim Erhitzen mit NH_4Cl wird tellurige Säure gefällt. WHITCHARD (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, (1895) 849; *C.-B.* **1896**, I, 86). — Magnesiumsalze und NH_3 bringen einen weißen, amorphen Nd. hervor. HILGER (*Z. anal. Chem.* **13**, (1874) 133). — $KMnO_4$ oxydiert leicht und vollständig zu Tellurat. BRAUNER (*Monatsh.* **1891**, 44); GOOCH u. HOWLAND (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 134). — Traubenzucker reduziert beim Kochen vollständig zu Tellur. STOLBA (*Dingl.* **198**, (1870) 262; *Z. anal. Chem.* **11**, (1872) 437; s. auch unter „Darstellung" und „Reinigung" des Tellurs, S. 856, 857 u. 860); KASTNER (*Z. anal. Chem.* **14**, (1875) 142); DONATH (*Z. angew. Chem.* **1890**, 214). — Natriumhydrosulfit reduziert Natriumtellurit leicht und vollständig zu Te. O. BRUNCK (*Ann.* **336**, (1904) 281; *C.-B.* **1905**, I, 10). — Verhalten gegen Invertzucker, vgl. S. 856. — Bei der Elektrolyse scheidet sich das Te sehr lose an der Anode aus; bei Anwendung konz. Lsgg. schwimmt das Te auf der Flüssigkeit. SCHUCHT (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **1880**, 121). Bei der kathodischen Polarisation einer wss. schwachalkal. Lsg. von Natriumtellurit wird dasselbe weitgehend zu Tellur reduziert, was selbst durch einen Chromatzusatz nicht verhindert wird. Vgl dagegen bei Selen, Bd. I, 1, S. 778. E. MÜLLER (*Ber.* **36**, (1903) 4262; *C.-B.* **1904**, I, 345). — Ueber das physiologische Verhalten der Telluritlsgg. s. S. 870.

c) *Weitere Verbindungen des* TeO_2. — Es bildet Verbb. mit Molybdaten und Wolframaten (s. bei Te u. W und Te u. Mo). Doppelsalze von Natriumtellurit und Natriumvanadat s. bei Te u. V. — Ester der tellurigen Säure scheinen nicht existenzfähig zu sein. OPPENHEIM.

			BERZELIUS.	WILLS.	BRAUNER.	STAUDENMAIER.	PELLINI.	GUTBIER.
Te	128	80.0	80.04	80.02	79.93	79.94	79.913—80.007	79.94—79.95
2O	32	20.0	19.96	19.98				
	160	100.0	100.00	100.00				

BERZELIUS, WILLS, BRAUNER u. PELLINI ermittelten die Zus. des TeO_2 durch seine Synthese (Oxydation von Te mit HNO_3 bzw Königswasser), BRAUNER, PELLINI u. GUTBIER außerdem durch seine Analyse (Reduktion des TeO_2 zu Te mittels SO_2, H oder N_2H_4,H_2O); die oben angegebene Zahl erhielt BRAUNER bei der Analyse; STAUDENMAIER fand die angeführte Zahl durch Reduktion des mit Ag vermengten TeO_2 im Wasserstoffstrom. S. auch K. B. HEBERLEIN (*Inaug.-Dissert. Basel* 1898). Vgl. ferner „Atomgewicht des Tellurs“ S. 868.

C. H_2TeO_3. *Tellurige Säure.* Tellurige Säure b), BERZELIUS. — 1. Man gießt die Lsg. von Te in verd. k. HNO_3 sofort nach ihrer Bereitung in k. Wasser. BERZELIUS. Vgl. S. 875. — 2. Man zersetzt eine k. Lsg. von Kaliumtellurit, erhalten durch Zusammenschmelzen von TeO_2 mit gleichviel K_2CO_3 oder durch Lösen von TeO_2 in KOH, mit HNO_3 in geringem Ueberschuß. Damit sämtliches Tellurit zersetzt werde, stellt man das Gemisch längere Zeit unter öfterem Umrühren bei Seite. Der Nd. wird mit eiskaltem W. gewaschen und an der Luft unter 12° getrocknet. BERZELIUS.

Weiße, voluminöse Flocken, getrocknet erdiges Pulver. Rötet feuchtes Lackmuspapier sogleich. Wird bei 40°, oft schon bei niedrigerer Temp. unter Uebergang in TeO_2 körnig; dabei bilden sich zuweilen Kristalle von TeO_2. Löst sich ziemlich gut in W. zu einer Lackmuspapier rötenden Fl; diese wird beim Erhitzen über 40° infolge der Abscheidung von TeO_2 trübe und rötet dann Lackmus nicht mehr. Bei freiwilligem Verdunsten der Lsg. bleibt Anhydrid neben wenig Säure zurück. Die Säure schmeckt scharf metallisch. Ist in Säuren leichter l. als das Anhydrid. BERZELIUS.

D. $2TeO_2,TeO_3$. *Tellurtellurat.* — Wenn man eine Lsg. von TeO_2 in H_6TeO_6 langsam verdampft, so scheiden sich gleichzeitig kleine milchige Kugeln, aus sehr kleinen Nadeln zusammengesetzt, und große Prismen von H_6TeO_6 aus. Die milchigen Kristalle werden getrennt und auf Papier getrocknet. Gef. Te 76.8%; ber. für $2TeO_2,TeO_3$ 77%. METZNER (*Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, (1898) 203).

E. TeO_3. *Tellurtrioxyd.* Tellursäure a), BERZELIUS a) *Allgemeines.* — Vom sechswertigen Tellur leiten sich ab 1. das Anhydrid TeO_3; 2. das Hydrat H_2TeO_4 (?); 3. das Hydrat H_6TeO_6 ($=H_2TeO_4,2H_2O$), gewöhnlich als Tellursäure bezeichnet, in zwei Modifikationen, regulär und hexagonal-rhomboedrisch kristallisierend; 4. das Hydrat $H_2TeO_4,6H_2O$. Da das gelbe, beim Erhitzen der Tellursäure zurückbleibende TeO_3 in W. (auch beim Kochen) und in mäßig konz. Alkalihydroxydlsgg. ganz unl. ist, und da die beim Erhitzen der farblosen, wasserlösl., sauren Alkalimetallpyrotellurate entstehenden gelben Tetratellurate ($2RHTe_2O_7 = R_2Te_4O_{13} + H_2O$) gleichfalls in W. und Alkalien unl. sind, nahm BERZELIUS zwei Modifikationen der Tellursäure an, nämlich die *gelbe Tellursäure a)*, die das unl. TeO_3 vorstellt und den unl. Telluraten zugrunde liegt, und die *farblose Tellursäure b)*, welche die gewöhnliche l. Tellursäure bildet, und von der sich die Tellursäurehydrate und die l. Alkalimetalltellurate ableiten. In sehr konz. kochender KOH ist die Tellursäure a) l. und aus der Lsg. erhält man Salze der Säure b). BERZELIUS. In seiner Abhandlung über das At.-Gew. des Tellurs (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 550) teilte BRAUNER mit, daß er die den gelben, unl. Telluraten zugrunde liegende Tellursäure dargestellt habe. F. MYLIUS (*Ber.* **34**, (1901) II, 2214) unterscheidet

von der gewöhnlichen kristallisierten Tellursäure H_6TeO_6 noch eine polymere wasserärmere Modifikation $(H_2TeO_4)n$, die sich zur ersteren verhält etwa wie die Metaphosphorsäure zur Orthophosphorsäure.

b) *Bildung und Darstellung.* — Bleibt beim Erhitzen der Tellursäure H_6TeO_6 über 360°, aber nicht zum Glühen, zurück. Ist durch zu starkes Erhitzen ein Teil des TeO_3 in TeO_2 übergegangen, was meistens der Fall ist und was man daran erkennt, daß der Rückstand nicht gelb, sondern weiß ist, so läßt sich dieses durch k. konz. HCl ausziehen. BERZELIUS. Die letzten Anteile H_2O verflüchtigen sich nur sehr langsam. STAUDENMAIER.

c) *Eigenschaften.* — Orangegelbe Masse von der Form der Kristalle der Tellursäure H_6TeO_6, BERZELIUS, sehr feines lockeres Pulver, STAUDENMAIER. — Spez. Gew. 5.07 bei 14.5°, 5.08 bei 10.5°, 5.11 bei 11° (andere Probe). CLARKE (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **14**, (1877) 286; *J. B.* **1877**, 45). — Zerfällt beim Erhitzen schon weit unter dem Schmp. des TeO_2 in TeO_2 und O. — Ist völlig unl. in k. und h. W. Kalte HCl, h. HNO_3, mäßig starkes, h. KOH sind ohne Einw. Beim Erhitzen mit konz. HCl findet Zers. unter Entw. von Cl statt. Sehr konz. KOH löst beim Kochen zu Tellurat. BERZELIUS.

			BERZELIUS.
Te	128	72.73	72.77
3O	48	27.27	27.23
TeO_3	176	100.00	100.00

F. *Hydrate des Tellurtrioxydes, Tellursäuren.* — *Uebersicht*: I. H_2TeO_4, S. 881. — II. H_6TeO_6, S. 882. — III. Langsam lösliche Hydrate, welche zwischen I. und II. liegen, S. 886. — IV. Allotellursäure, S. 886. — V. $H_6TeO_6,4H_2O$, S. 887. — VI. Tellurate, S. 887. — VII. Weitere Verbindungen der Tellursäure, S. 888.

I. *Mit 1 Mol. H_2O.* H_2TeO_4. *Tellursäure.* Tellursäure b), BERZELIUS. Normale Tellursäure. Wasserfreie Tellursäure. — Bleibt beim Erhitzen des Hydrates F, II) auf 160° zurück. BERZELIUS. Die Entwässerung im Xylolbade (bei etwa 140°) geht anfangs ziemlich rasch, später sehr langsam vor sich, so daß man auch bei wochenlangem Erhitzen nicht zu ganz wasserfreier Tellursäure gelangt; bei Steigerung der Temperatur beginnt die Zers. der Tellursäure. STAUDENMAIER. — Kristallisiertes Hydrat, F, II), behält beim Uebergange in die wasserfreie Säure seine Form bei, es entsteht eine undurchsichtige, in der Hitze gelbe, beim Erkalten weißwerdende Masse. BERZELIUS. Die Tellursäure F, I) bildet ein sehr feines, lockeres Pulver. STAUDENMAIER. — Spez. Gew. 3.42 bei 18.8°, 3.46 bei 19.1°, 3.44 bei 19.2°. CLARKE (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **16**, (1878) 401; *Ber.* **11**, (1878) 1507). — Verliert beim Erhitzen nicht ganz bis zum Glühen das W. unter B. von Tellurtrioxyd (E). Zerfällt beim Glühen vollständig in H_2O, O und zurückbleibendes TeO_2. BERZELIUS, STAUDENMAIER. Wird beim Erhitzen im H-Strom auf 300° langsam, bei schwachem Glühen ziemlich rasch zu Te reduziert; vermischt man die S. vorher mit überschüssigem Ag, so bildet sich hierbei Silbertellurid, und es findet kein Verlust von Te statt. STAUDENMAIER. — Ist sehr langsam, aber völlig l. in k. W., leicht in heißem. BERZELIUS.

GUTBIER (*Studien über das Tellur*, S. 15) konnte das Hydrat H_2TeO_4 nicht erhalten, bzw. isolieren. Er vermutet, daß die „Tellursäure b" von BERZELIUS und die gelbe Tellursäure H_2TeO_4 von BRAUNER (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 550) Gemische von TeO_3 mit F, II) waren. Vgl. auch MYLIUS (*Ber.* **34**, (1901) 2212). K. B. HEBERLEIN (*Inaug.-Dissert. Basel* **1898**, S. 111) erhielt aber durch Erhitzen von kristallisierter Tellursäure im Wasserdampfstrome auf 200 bis 210° ein Präparat, das 99 % H_2TeO_4 enthielt.

			BERZELIUS.
TeO_3	176	90.72	90.84
H_2O	18	9.28	9.26
H_2TeO_4	194	100.00	100.00

II. *Mit 3 Mol. H_2O.* H_6TeO_6. *Tellursäure.* Kristallisierte Tellursäure. Orthotellursäure. — a) *Bildung.* Tellursäure bzw. Tellurate entstehen: 1. Bei der Oxydation von Te durch O_3 bei Ggw. von Wasser (s. S. 865). — 2. In geringer Menge beim Auflösen von Te in Königswasser. BERZELIUS, WILLS, BRAUNER. — 3. Bei der Einw. von H_2O_2 auf Te in alkalischer Lsg. GUTBIER u. RESENSCHECK (*Z. anorg. Chem.* 42, (1904) 174; *C.-B.* 1905, I, 7). — 4. Bei der Oxydation von TeO_2 α) beim Schmelzen mit KNO_3, BERZELIUS, $KClO_3$, OPPENHEIM; β) durch Einw. von Chlor. BERZELIUS, Jod, BRAUNER (s. S. 879) in alkalischer Lsg.; γ) durch Einw. von CrO_3 in chlorwasserstoff- oder schwefelsaurer Lsg., BRAUNER (s. S. 878), in salpetersaurer Lsg., STAUDENMAIER (*Z. anorg. Chem.* 10, (1895) 189); δ) durch Einw. von $KMnO_4$ in saurer und alkal. Lsg., BRAUNER (s. S. 878); ε) durch Einw. von PbO_2 in salpetersaurer Lsg., BECKER (*Ann.* 180, (1876) 258); ζ) durch Einw. von Br auf Silbertellurit bei Ggw. von W. nach: $Ag_2TeO_3 + 2Br + H_2O = H_2TeO_4 + 2AgBr$. STAUDENMAIER; η) durch H_2O_2 in alkal. Lsg. GUTBIER u. WAGENKNECHT (*Z. anorg. Chem.* 40, (1904) 260; *C.-B.* 1904, II, 394); ϑ) durch den anodisch entwickelten Sauerstoff bei der Elektrolyse einer Lsg. von TeO_2 in HNO_3. K. B. HEBERLEIN (*Inaug.-Dissert. Basel* 1898, S. 63).

b) *Darstellung.* — 1. Durch Oxydation von TeO_2 in salpetersaurer Lsg. (einer Lsg. von Te in HNO_3) mit CrO_3. Die Einzelheiten s. S. 858. STAUDENMAIER. S. auch GUTBIER u. FLURY (*Z. anorg. Chem.* 32, (1902) 96). — 2. Man löst feingepulvertes Te in verd. k. HNO_3, fügt PbO_2 in einigem Ueberschuß hinzu und kocht so lange, bis einige Tropfen der filtrierten Fl. mit $SnCl_2$ nicht sogleich eine braune Färbung geben. Man fällt im Filtrat das Pb mit der gerade hinreichenden Menge H_2SO_4, filtriert und verjagt durch Eindampfen auf dem Wasserbade die HNO_3. Der Rückstand wird zunächst, um die H_2SO_4 vollständig zu entfernen, einige Zeit mit A. und Ae. behandelt, dann in möglichst wenig h. W. gelöst, die Lsg. von etwa noch abgeschiedenem $PbSO_4$ durch Filtration getrennt und zur Kristallisation verdampft. Die Tellursäure reinigt man durch zweimaliges Umkristallisieren. BECKER. Nach STAUDENMAIER ist es schwer, das bei dieser Methode entstehende $Pb(NO_3)_2$ und die H_2SO_4 vollständig aus der Tellursäure zu entfernen. — 3. Man leitet so lange Cl in eine wss. Lsg. von Kaliumtellurit (H_2TeO_3 : KOH = 1 : 4), bis der zuerst entstandene Nd. wieder verschwunden ist und die Fl. nach Cl riecht. Man fällt durch einige Tropfen $BaCl_2$ etwa vorhandene H_2SO_4 oder H_2SeO_4, filtriert, übersättigt mit NH_3 und fügt alsdann so lange $BaCl_2$ hinzu, als $BaTeO_4$ ausfällt. Die zunächst voluminöse Fällung muß rasch kristallinisch werden; ist dies nicht der Fall, so ist Baryumtellurit vorhanden. Der Nd. wird mit eiskaltem W. ausgewaschen. Man zersetzt nun entweder das bei mäßiger Wärme getrocknete Baryumtellurat (4 T.) mit H_2SO_4 (1 T.) unter Zus. von W. (4 bis 8 T.) und verdampft das Filtrat im Wasserbad zur Kristallisation, oder (weniger gut) man löst es in verd. HNO_3, entfernt das Ba mittels H_2SO_4, dampft das Filtrat auf dem Wasserbad zur Trockene ab, um die HNO_3 zu vertreiben, und kristallisiert den Rückstand aus W. um. Aus schwefelsäurehaltigen Lsgg. scheiden sich deutlichere Kristalle ab, als aus reinen. Um die Kristalle von der anhängenden H_2SO_4 zu reinigen, werden sie entweder gepulvert und mit A. gewaschen, oder man dampft ihre wss. Lsg. auf dem Wasserbade zur Trockene ab, erhält den Rückstand einige Stunden auf dieser Temperatur, zieht ihn nach dem Erkalten mit k. W. aus, welches fast nur die H_2SO_4 aufnimmt, löst ihn alsdann in sd. W., wobei TeO_2 zurückbleibt, und verdunstet das Filtrat zur Kristallisation. — Man kann auch aus der mit Cl be-

handelten Fl. durch eine kochende Lsg. von $PbCl_2$ Bleitellurat fällen und dieses nach völligem Auswaschen auf die unter 4) angegebene Weise durch H_2S zersetzen. Berzelius. — Nach Oppenheim hat die Methode den Nachteil, daß der beim Einleiten von Cl entstehende Nd. nur sehr schwer wieder in Lsg. geht; nach Becker muß das Cl sehr lange eingeleitet werden. — 4. Man erhitzt ein Gemenge von TeO_2 und KNO_3 unter beständigem Umrühren, bis die anfangs dunkelrot werdende M. sich in eine wasserhelle Fl. verwandelt hat, wobei die Hitze höchstens bis zum Dunkelrotglühen am Boden des Tiegels steigen darf, weil bei höherer Temp. das K_2TeO_4 in Tellurit übergeht. Der erkalteten Schmelze entzieht k. Wasser KNO_3, Kaliumtellurit und -tellurat. Das im Rückstand bleibende saure Kaliumtellurat wird in sd. W. gelöst, die Lsg. durch NH_3 neutralisiert und entweder durch $BaCl_2$ oder durch $Pb(NO_3)_2$ gefällt. Das Baryumtellurat behandelt man, wie unter 3) angegeben; das gewaschene Bleitellurat wird entweder wie das Ba-Salz mittels H_2SO_4 zersetzt, oder man verteilt es, da H_2S in der Kälte nicht sogleich auf Tellursäure einwirkt, in W. und zerlegt es durch einen raschen Strom H_2S, welchen man so lange einleitet, bis die Fl. nach dem Umschütteln danach riecht, entfernt den Ueberschuß sogleich durch Zusatz von etwas Bleitellurat, filtriert und verdunstet. Berzelius. — 5. Man schmilzt Kaliumtellurit (1 Mol.) mit $KClO_3$ (2 Mol.), löst die Schmelze in W., fällt mit $BaCl_2$ und verfährt weiter nach 3). Oppenheim. Erhitzt man beim Schmelzen zu stark, so wird das Tellurat teilweise reduziert, erhitzt man zu wenig, so wird nicht die Gesamtmenge des Tellurits oxydiert, auch spritzt die Masse beim Erhitzen in lästiger Weise. Becker. — 6. Man trägt in eine 30 %ige wss. Lsg. von KOH oder NaOH bei 60 bis 70° pulverförmiges TeO_2 ein und setzt allmählich eine 15 %ige wss. Lsg. von chemisch reinem H_2O_2 hinzu (wenn das TeO_2 oder das Alkalihydroxyd nicht ganz rein war, färbt sich die Fl. beim Zusatze von H_2O_2 grün bis schwarz, manchmal tritt auch eine Fällung ein). Wenn das TeO_2 völlig in Lsg. gegangen ist, fügt man noch 10 ccm 15 %ige H_2O_2-Lsg. hinzu, kocht noch einmal auf und filtriert. Das nötigenfalls eingeengte erkaltete Filtrat wird mit konz. HNO_3 übersättigt, bis ein anfangs entstehender Nd. wieder in Lsg. gegangen ist. Beim Erkalten scheidet sich F, II) in schönen Kristallen ab, die abgesaugt, mit konz. HNO_3 gewaschen, in wenig h. W. gelöst und mit konz. HNO_3 gefällt werden. Nach dreimaliger Wiederholung dieses Prozesses wird die zuletzt ausgeschiedene Kristallisation durch Trocknen auf dem Wasserbade von HNO_3 befreit und noch zweimal aus wenig W. umkristallisiert. Das erhaltene Präparat ist vollständig frei von K bzw. Natrium. Gutbier u. Wagenknecht (*Z. anorg. Chem.* **40**, (1904) 260; *C.-B.* **1904**, II, 394). Die Oxydation von TeO_2 mit H_2O_2 in ammoniakalischer Lsg. eignet sich nicht zur Darst. von Tellursäure. Gutbier.

Die *Reinigung der Tellursäure* erreicht man nach Staudenmaier am besten dadurch, daß man sie aus konz. wss. Lsg. einige Male durch Zusatz von viel HNO_3 fällt.

c) *Eigenschaften.* — Ist dimorph: die α-Modifikation, D. 3.053, scheidet sich aus einer Lsg. der Tellursäure in h. HNO_3, D. 1.32, neben der β-Modifikation ab, welche letztere mit zunehmender Konzentration zurücktritt, bis sich schließlich nur noch die α-Modifikation ausscheidet. Kristallsystem: Kubisch. Einfachbrechende kleine Oktaeder. Spaltbarkeit war wegen der Kleinheit der Kristalle nicht nachzuweisen.

Die β-Modifikation, D. 3.071, bildet sich beim langsamen Verdunsten einer wss. Lsg. in trüben Kristallen, während schöne klare Kristalle bei dem Abkühlen aus verd., warmer HNO_3 erhalten wurden. Kristallsystem: Monoklin-prismatisch: a : b : c = 0.6104 : 1 : 0.5206; $\beta = 104°30'$. Beobachtete Formen: m{110}, b{010}, q{011}, ϱ{101}; die Kristalle sind prismatisch nach der c-Achse und von pseudohexagonalem Habitus, treten immer als Zwillinge und Drillinge nach {110} auf und entsprechen wie die α-Modifikation der Formel H_6TeO_6. $(110):(1\bar{1}0) = {}^*61°10'$; $(011):(0\bar{1}1) = {}^*53°30'$; (110):

(011) = *65°4'; (110):(10$\bar{1}$) = 62°56'. Spaltbarkeit deutlich nach {010}. Eine Umwandlung der monoklinen in die reguläre Modifikation konnte selbst beim Erwärmen auf 130° nicht beobachtet werden, während die Umwandlung der kubischen in die monokline Form in Lsg. konstatiert wurde. B. GOSSNER (*Z. Kryst.* **38**, (1904) 498; *C.-B.* **1904**, I, 706). Die monokline Modifikation wurde von MUTHMANN (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 191) für vermutlich trigonal, von GUTBIER (*Studien über das Tellur*, S. 18) und BRUNCK bzw. WEISBACH (*Ber.* **34**, (1901) II, 2735) für hexagonal-rhomboedrisch gehalten. Die reguläre Modifikation hatte RETGERS (*Z. physik. Chem.* **8**, (1891) 70 Anm.) schon früher beobachtet, sie aber für TeO_2 gehalten. STAUDENMAIER. Siehe ferner noch: HANDL (*Ber. Wien. Akad.* **32**, 242; *J. B.* **1859**, 192); OPPENHEIM (*J. prakt. Chem.* **71**, (1857) 266). — Vorwiegend tritt die monokline Form auf; versetzt man eine h. wss. Lsg. der Säure mit HNO_3, so scheiden sich neben den überwiegenden monoklinen auch reguläre, dem $Pb(NO_3)_2$ ähnliche Kriställchen in geringer Menge an der Gefäßwandung aus. Aus der Lsg. eines regulären Kriställchens scheidet sich entweder die gewöhnliche Modifikation allein oder mit der regulären vermischt aus. STAUDENMAIER. Die monokline Tellursäure bildet, aus wss. Lsg. bei gew. Temp. kristallisiert, farblose, ziemlich große, plattgedrückte, sechsseitige, oft der Länge nach gestreifte Säulen mit vierflächiger, sehr stumpfer Zuspitzung, aus H_2SO_4-haltiger oder konz. warmer Lsg. ausgeschieden, sehr kurze, achtseitige Prismen. BERZELIUS. — Spez. Gew. 3.00 bei 25.5°, 2.965 bei 26.5°, CLARKE (*Am. J. Sci.* (*Sill.*) [3] **16**, 401; *Ber.* **11**, (1878) 1507). Siehe auch OPPENHEIM. — Ist diamagnetisch. OPPENHEIM. Ist nicht hygroskopisch; die Kristalle behalten ihren Glanz an der Luft vollständig. STAUDENMAIER. Die von OPPENHEIM beobachtete rasche Trübung der Kristalle an der Luft rührt nach STAUDENMAIER höchstwahrscheinlich von einem Gehalt der betr. Tellursäure an H_2SO_4 her. — Verliert bei 100°, BERZELIUS, 90° STAUDENMAIER, noch kein W.; verliert beim Trocknen auf dem Wasserbade bei 100° etwas W., KÖTHNER (*Ann.* **319** (1901) 39). Bei 160°, BERZELIUS, 140°, STAUDENMAIER, verflüchtigen sich 2 Mol. Der Gewichtsverlust beträgt beim Erhitzen auf 110 bis 115° (1/2 Stde.) 8.00 % (ber. für den Verlust von 1 Mol. H_2O: 7.84 %), auf 110 bis 115° (2 Stdn.) 9.14 %, auf 145° zur Gewichtskonstanz 13.20 %, auf 170° 17.01 % H_2O, beim Erhitzen über der Bunsenflamme unter Uebergang in TeO_2 30.50 % (ber. 30.48 %). GUTBIER (*Studien über das Tellur*, S. 17). Ueber P_2O_5 im Vakuum gibt die gepulverte Säure kein W. ab. STAUDENMAIER. KÖTHNER (*Ann.* **319**, (1901) 39). — Ist ll. in k. und h. Wasser. BERZELIUS. Die gesättigten wss. Lsgg. der Tellursäure H_6TeO_6 (= $H_2TeO_4,2H_2O$) haben folgende Zusammensetzung, F. MYLIUS (*Ber.* **34**, (1901) II, 2211):

Temperatur	Prozente H_2TeO_4	Mol. Wasser auf 1 Mol. H_2TeO_4	Mol. H_2TeO_4 auf 100 Mol. Wasser
10°	25.29	31.7	3.15
18°	28.90	26.2	3.82
30°	33.36	21.4	4.67
40°	36.38	18.8	5.33
60°	43.67	14.2	7.04
80°	51.55	10.07	9.93
100°	60.84	6.89	14.52
110°	ca. 67	ca. 5.3	ca. 19

Die Lösungswärme des Hydrates H_6TeO_6 ist: H_6TeO_6 + aq = H_6TeO_6 gel. — 3.35 Kal. Die Lösungswärme ... tes H_2TeO_4 und des Anhydrides TeO_3 ist wegen der gering... dieser Substanzen nicht ...nbar. R. METZNER (*Ann. Ch*... — Die

Lsg. rötet Lackmus schwach; sie schmeckt metallisch, nicht sauer. BERZELIUS. Aus der Leitfähigkeit und aus dem kryoskopischen Verhalten der Tellursäure folgt, daß sie eine äußerst schwache Säure und fast gar nicht dissoziiert ist, HEBERLEIN (*Inaug.-Dissert. Basel* **1898**); GUTBIER (*Studien über das Tellur*). Ihrem Säurecharakter nach steht sie mit H_2S und HCN auf gleicher Stufe. Sie läßt sich auf dem gewöhnlichen Wege acidimetrisch nicht bestimmen, HEBERLEIN, GUTBIER; die Titration der Tellursäure mit NaOH oder KOH unter Verwendung von Phenolphtalein gelingt jedoch genügend genau bei Ggw. von Glycerin. HEBERLEIN. Die Neutralisationswärme ist sehr gering und beträgt pro Gramm-Mol. 13380 Kal. HEBERLEIN. — Aus den Gefrierpunktsbestimmungen, sowie aus dem sonstigen Verhalten der Tellursäure, namentlich beim Erhitzen (s. auch unter „Tellurate"), geht hervor, daß ihr nicht die Formel $H_2TeO_4,2H_2O$ zukommt, sondern daß die beiden Mol. H_2O als Konstitutionswasser zu betrachten sind, daß ihr somit die Formel H_6TeO_6 gebührt. GUTBIER.

Verdampft man die Lsg. im Wasserbade bis zur Syrupdicke, so erstarrt sie beim Erkalten kristallinisch; verdampft man sie darin bis zur Trockene, so bleibt eine milchweiße, nicht kristallinische, nach OPPENHEIM glasige M. zurück, die sich in W. langsam löst. BERZELIUS. Stark übersättigte Lsgg. von Tellursäure haben in der Wärme nicht die Fähigkeit, Kristalle abzuscheiden; auch nach dem Abkühlen bleiben sie auffallend lange übersättigt. F. MYLIUS (*Ber.* **34**, (1901) II, 2214). Verdampft man noch nicht völlig reine Tellursäurelsgg. zur Kristallisation auf dem Wasserbade, so scheiden sich manchmal amorphe Tellursäurehydrate aus, die nur schwer wieder in Lsg. zu bringen sind. GUTBIER u. FLURY (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 100). Weiteres s. unten S. 886. Tellursäure ist mit Wasserdämpfen flüchtig, KÖTHNER (*Ann.* **319**, (1901) 39); sie ist mit Wasserdämpfen nicht im geringsten flüchtig. GUTBIER (*Ber. physik.-med. Soc. Erlangen* **37**, (1905) 279 Anm.). — Aus der gesättigten wss. Lsg. wird durch Zusatz von viel HNO_3 F, II) gefällt, STAUDENMAIER, desgleichen durch starken A. teilweise, BERZELIUS. Ist wl. in verd., unl. in abs. Alkohol. BERZELIUS, OPPENHEIM.

Aus der Lsg. in k. konz. HCl scheidet sich beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur F, II) wieder unverändert aus. BERZELIUS. Erwärmt man die wss. Lsg. mit HCl, so beginnt bei 40 bis 50° unter Entw. von Cl die Reduktion der Tellursäure zu TeO_2. BERZELIUS. H. ROSE. — Ueber die Einw. von H_2S s. unter „Tellur und Schwefel". — SO_2 reduziert in wss. Lsg. auch beim Erhitzen im geschlossenen Rohr nur teilweise zu Tellur. BRAUNER (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 547). — HJ reduziert in verd. schwefelsaurer Lsg. zu TeO_2 und Te, HBr in der Siedehitze nur zu Te. GOOCH u. HOWLAND (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **48**, 375; *Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 132). — Durch $SnCl_2$ wird die mit HCl versetzte wss. Lsg. im Laufe einiger Zeit schwarz gefärbt. H. ROSE. — H_3PO_2 reduziert wss. Tellursäure unter Braunfärbung, beim Erhitzen quantitativ, zu Tellur. GUTBIER (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 295). — Hydrazinhydrat reduziert Tellursäure beim Erhitzen quantitativ zu Tellur. GUTBIER (*Ber.* **34**, (1901) II, 2724); vgl. auch JANNASCH u. MÜLLER (*Ber.* **31**, (1898) 2377). — Obgleich die Tellursäure eine schwache Säure ist, greifen doch h. konz. Lsgg. derselben Metalle, wie Hg, Ag, Pb, Sn, As, Sb, Bi, Ni, Zn, Al und Cd an. HUTCHINS jr. (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 1157; *C.-B.* **1905**, II, 1219). Ueber das Verhalten der Tellursäure gegen Alkaloide s. OPPENHEIM's Abhandlung. — Ueber das physiologische Verhalten d. Bd. S. 870. — Ferner s. auch unter „Tellurate".

Berechnet für H_6TeO_6: 55.56 % Te; gefunden 55.51 %, STAUDENMAIER. 55.41 bis 55.63 % für ein nach 1) dargestelltes, 55.80 bis 55.92 % für ein nach [illegible] GUTBIER (*Ber. physik.-med. Soc. Erlangen* **37**, (1905) 28[illegible]

III. *Langsam lösliche Tellursäurehydrate, welche zwischen I) und II) liegen. Bildung.* — 1. Wenn man wss. Lsg. von nicht ganz reiner Tellursäure F, II) auf dem Wasserbade zur Kristallisation einengt, oder wenn man wss. Lsgg. selbst reinster Tellursäure F, II) bei höherer Temperatur zur Trockene verdampft, so daß eine glasartig erstarrende Masse zurückbleibt, oder (in geringerem Maße) wenn man feuchte Tellursäurekristalle auf dem Wasserbade trocknet. GUTBIER (*Ber. physik.-med. Soc. Erlangen* **37**, (1905) 278 Anm.). — 2. Wenn man konz. H_2SO_4 bei 60 bis 80° auf F, II) einwirken läßt. MYLIUS (*Ber.* **34**, (1901) II, 2212). — *Eigenschaften.* — Milchig weiße Trübung oder amorpher flockiger Nd.; mit W., A. und Ae. gewaschen, weißes Pulver, welches in W. kaum l. scheint, tatsächlich aber mehr oder weniger langsam in Lsg. geht. Bei k. W. gehört dazu eine wochenlange, bei warmem eine minuten- oder stundenlange Berührung. Die Zus. des lufttrockenen Pulvers schwankt zwischen H_6TeO_6 und H_2TeO_4. Bei 100° nimmt der Wassergehalt noch ab, bei 160° entspricht er der Formel H_2TeO_4. Der Wassergehalt der amorphen Tellursäurehydrate ist von der Umgebung abhängig und schwankt deshalb in weiten Grenzen. — Trotz ihrer Schwerlöslichkeit sind die amorphen Tellursäurehydrate stark hygroskopisch. Läßt man das weiße Pulver auf einem Uhrglase mehrere Wochen an der Luft liegen, so nimmt es an Gewicht zu und wird knetbar, ohne daß es zu einem Zerfließen kommt; dieser amorphe Zustand ist aber vorübergehend, da endlich eine Umwandlung in das kristallisierte Dihydrat erfolgt. MYLIUS.

IV. *Allotellursäure.* $(H_2TeO_4)_n$(?). — Bildet sich beim Erhitzen übersättigter Tellursäurelsgg. Am leichtesten darstellbar, wenn man das kristallisierte Hydrat H_6TeO_6 in starkwandigen, zugeschmolzenen Reagierröhren im Oelbade auf 140° erhitzt. Es schmilzt dabei (bei ca. 136°) „im Kristallwasser" und geht in IV) über. — In der Wärme dünner Syrup; bei Zimmertemperatur klebrige, farblose Masse, welche in jedem Verhältnis mit W. mischbar ist. Im Verlaufe eines Tages sind die Anfänge körniger Ausscheidungen wahrnehmbar; es dauert aber mehrere Monate, bis IV) völlig in das kristallisierte Hydrat F, II) zurückverwandelt ist. Auch bei der Einw. von W. auf die langsam l. Hydrate F, III) entsteht zunächst IV); bei der großen Verdünnung tritt sie aber nur vorübergehend auf. 10 %ige Lsgg. von Tellursäure H_6TeO_6 und Allotellursäure zeigen chemischen Reagentien gegenüber folgende Unterschiede:

Reagens	Tellursäure	Allotellursäure
Geschmack	süßlich metallisch	sauer
Alkohol	weißer Nd. von H_6TeO_6	kein Nd.
Kongorot	Rotfärbung	Blaufärbung
Normal-Natronlauge	kein Nd.	weißer Nd., im Ueberschuß löslich
Na_2CO_3	kein Nd.	weißer Nd., im Ueberschuß nicht löslich
Natriumsilikat	kein Nd.	weiße Fällung
n.-Kalilauge	ll. Nd.	wl. Nd.
K_2CO_3	ll. Nd.	wl. Nd.
NH_3	ll. Nd.	wl. Nd.
Guanidinkarbonat	kein Nd,	weißer Nd.
Eiweißlösung	kein Nd.	weißer Nd.
$Na_2S_2O_3$	anfangs kein Nd.	Abscheidungen von S, später brauner Nd.

Die Eiweißrk. tritt noch ein, wenn die Allotellursäure mit 5000 T. W. verdünnt ist.

Die Allotellursäure ist eine stärkere Säure als die gew. Tellursäure; ihr Leitvermögen übertrifft das der letzteren um das fünfzigfache. Das Leitvermögen einer Allotellursäurelsg. (89 g H_2TeO_4 im Liter) betrug anfangs $k = 0.0040$, sank zunächst rapide, dann langsamer und wurde nach i Tagen konstant bei $k = 0.000071$; es war dann IV) vollständig in umgewandelt. Aus kryoskopischen Beobachtungen ergibt sich, daß IV)

ein komplexes Mol. zukommt; die Wrkg. des W. besteht in einer Spaltung desselben unter gleichzeitiger Aufnahme von Wasser. MYLIUS (*Ber.* **34**, (1901) II, 2214).

V. $H_6TeO_6,4H_2O$ (bzw. $H_2TeO_4,6H_2O$). Hexahydrat der Tellursäure. — Kristallisiert aus kalter Lsg. (von 0°). Große, dem KH_2PO_4 ähnliche Kristalle des tetragonalen Systems. Verwittert schon beim Trocknen zwischen Filtrierpapier durch die Handwärme unter Uebergang in das Hydrat II). Trocknet man die unberührten Kristalle über P_2O_5, so bleiben sie zuweilen selbst im Vakuum und bei Zimmertemp. völlig klar. STAUDENMAIER. — Die gesättigte wss. Lsg. von V) hat folgende Zusammensetzung:

Temperatur	Prozente an H_2TeO_4	Mol. Wasser auf 1 Mol. H_2TeO_4	Mol. H_2TeO_4 auf 100 Mol. Wasser
0°	13.92	66.2	1.51
5°	17.84	49.2	2.03
10°	26.21	30.2	3.31
15°	32.79	21.9	4.55

MYLIUS (*Ber.* **34**, 1901) II, 2211). — Die Löslichkeitskurven von F, II) und F, V) schneiden sich bei ca. 10°. Man kann die bei 0° gesättigte Lsg. von F, V) bis auf —8° unterkühlen, obwohl der kryohydratische Punkt bei —1.5° liegt. Gewöhnlich scheidet sich beim Abkühlen zunächst Eis ab. Die Erhöhung der Konzentration erzeugt eine übersättigte Lsg., in welcher allmählich die weißen Konglomerate eines Kryohydrates sichtbar werden; dabei entspricht der Gehalt der Lsg. an H_2TeO_4 der Fortsetzung der Kurve von F, II). Die gegen —7° abgeschiedenen Kristallaggregate enthalten vermutlich das labile Hydrat F, I). MYLIUS.

VI. *Tellurate.* — Dieselben können abgeleitet werden: von der „normalen" Tellursäure H_2TeO_4, der „Ortho"tellursäure H_6TeO_6 (z. B. Ag_6TeO_6, Hg_3TeO_6, Zn_3TeO_6, Cu_3TeO_6), der „Pyro"tellursäure, $H_2Te_2O_7$, und der „Tetra"tellursäure $H_2Te_4O_{13}$ (= $4H_2TeO_4 - 3H_2O$); die anscheinend normalen Tellurate $K_2TeO_4,2H_2O$ — $Rb_2TeO_4,2H_2O$ — $Cs_2TeO_4,2H_2O$ — $Na_2TeO_4,2H_2O$ — $Ag_2TeO_4,2H_2O$ — $HgTeO_4,2H_2O$ lassen sich auch als saure Salze der Orthotellursäure betrachten. — Ein dem K_2SO_4 isomorphes Kaliumtellurat, oder ein dem Glaubersalz entsprechendes Natriumtellurat ist nicht bekannt. K_2TeO_4 existiert in zwei Modifikationen, mit 2 und 5 Mol. H_2O. Versuche über seine ev. Mischfähigkeit mit K_2SO_4, K_2SeO_4, K_2CrO_4, K_2MoO_4, K_2WO_4, K_2MnO_4, K_2FeO_4 zeigten, daß eine solche nicht besteht. RETGERS (*Z. physik. Chem.* 8, (1891) 70; *Z. anorg. Chem.* **12**, (1895) 98), STAUDENMAIER. Dagegen ist es isomorph mit dem Kaliumosmiat, RETGERS. Vgl. auch S. 869 u. 870. Es wurde bisher überhaupt kein sicherer Fall von Isomorphismus zwischen Sulfaten und Telluraten oder zwischen Selenaten und Telluraten beobachtet. E. B. HUTCHINS jr. (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 1157; *C.-B.* **1905**, II, 1219). Vgl. auch MYLIUS (*Ber.* **34**, (1901) II, 2208); ferner NORRIS u. KINGMAN (*Am. Chem. J.* **26**, (1901) 318). Mit Aluminium- bzw. Chromitellurat bildet K_2TeO_4 keine dem Alaun entsprechende Verbindung (s. auch unter „Tellur und Aluminium"). OPPENHEIM. — Die Tellursäure ist eine schwache Säure (s. oben S. 885); Alkalimetallkarbonaten entzieht sie in wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur soviel Base, daß das saure, beim Erhitzen soviel, daß das neutrale Salz entsteht. BERZELIUS. Tellursäure ist nicht imstande, die Kohlensäure einer äquivalenten Menge K_2CO_3 vollkommen zu ersetzen.

HUTCHINS. NH_3-Lsg. bildet damit in der Kälte eine klebrige M., welche sich beim Kochen unter B. von normalem Tellurat löst. Aus der mit überschüssigem Alkali versetzten wss. Lsg. der Säure scheidet sich das normale Tellurat aus. Die Tellurate der übrigen Metalle erhält man durch Umsetzung der lösl. Alkalimetalltellurate mit dem betr. Metallsalz. BERZELIUS. — Die Tellurate sind farblos, wenn das Metall nicht gefärbt ist. Beim Glühen verwandeln sie sich unter Entw. von O und unter Braunfärbung in Tellurite. Die sauren, wasserlösl., farblosen Pyrotellurate der Alkalimetalle gehen bei schwachem Erhitzen (nicht bis zum Glühen) in gelbe, in W., verd. Säuren und Alkalien unl. Tetratellurate über ($2HKTe_2O_7 = K_2Te_4O_{13} + H_2O$). Vgl. hierüber unter „Tellurtrioxyd" S. 880. — Wasserlöslich sind die Tellurate und Pyrotellurate der Alkalimetalle, und zwar die letzteren weniger leicht als die ersteren, denn auf Zusatz von wenig Alkali zu einer Lsg. von Tellursäure entsteht ein Nd., der sich in mehr Alkali löst. Die Erdalkalimetalltellurate sind wl., und zwar lösen sich die sauren und pyrotellursauren leichter als die neutralen. Die Tellurate der Erd- und Schwermetalle sind swl., doch spaltet W. einige in ein saures und ein basisches Salz und löst dabei das erstere. — Die Lsgg. der Alkalimetallsalze der Formel $RHTeO_4$ und R_2TeO_4 reagieren alkalisch. $BaCl_2$ erzeugt in ihnen einen erst voluminösen, dann körnig werdenden Nd., der sich in HCl oder HNO_3 löst. BERZELIUS. Durch Kochen der alkal. Lsg. mit Traubenzucker, STOLBA (*J. B.* **1873**, 214), mit Hydrazinsalzen, JANNASCH u. MÜLLER (*Ber.* **31**, (1898) 2377), GUTBIER (*Ber.* **34**, (1901) II, 2724), Phenylhydrazin, GUTBIER (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 257), unterphosphoriger Säure, GUTBIER (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 295), Natriumhydrosulfit, BRUNCK (*Ann.* **336**, 281; *C.-B.* **1905**, I, 10), wird die Tellursäure vollständig zu Te reduziert. — Die meisten Säuren, auch Essigsäure, zersetzen die Alkalimetalltellurate völlig. — Viele Tellurate werden auf Kohle vor dem Lötrohre, meistens unter schwacher Verpuffung zu einem Metalltellurid reduziert; dieses gibt, wenn es in einer offenen Röhre geröstet wird, ein Sublimat von TeO_2. BERZELIUS. Auch beim Erhitzen im Wasserstoffstrom werden einige zu Tellurid reduziert (s. unter „Cadmium und Tellur", Bd. IV, 1. Abt., S. 184). OPPENHEIM. Beim Glühen mit K oder mit K_2CO_3 und Kohle werden die meisten (nicht z. B. das Silber- und das Zinksalz) in Kaliumtellurid übergeführt, welches in W. mit roter Farbe l. ist. Die Lsg. der Tellurate in k. konz. HCl ist farblos und wird nicht durch W. gefällt; beim Erhitzen findet unter Entw. von Cl Reduktion zu TeO_2 statt, die Lsg. wird gelb und, falls die HCl nicht zu sehr vorwaltet, durch W. fällbar. Erwärmt man die Lsg. in HCl mit SO_2, so scheidet sich Te aus. BERZELIUS. — Au verhält sich gegen Tellursäure ähnlich wie gegen Vanadinsäure. Vgl. HUNDESHAGEN (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 799). — Kaliumtellurat verhält sich bei kathodischer Polarisation wie Natriumtellurit, vgl. S. 879, G. MÜLLER.

VII. *Weitere Verbindungen der Tellursäure.* — Sie bildet mit Jodaten, Phosphaten, Arsenaten, Molybdaten und Wolframaten Verbindungen. — Die von OPPENHEIM beschriebenen Doppelsalze der Tellursäure mit den Nitraten von Ag, $\overset{I}{Hg}$ und Pb existieren nicht. GUTBIER. Das vermeintliche Doppelsalz von $AgNO_3$ und Silbertellurat ist $Ag_2TeO_4,2H_2O$. HUTCHINS jr. (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 1157. — *Tellursäureester* scheinen nach den Versuchen OPPENHEIM's und GUTBIER's (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 350) nicht zu existieren.

Tellur und Stickstoff.

A. *Tellurnitrid.* TeN. — Läßt man wasserfreies flüssiges NH_3 bei -15^0 auf $TeCl_4$ einwirken, so färbt es sich unter sehr beträchtlicher

Volumvergrößerung gelb; die erhaltene Masse ist aber nicht einheitlich, sondern besteht aus einer citronengelben Substanz und weißlichen Partikeln von NH_4Cl. Sie wird unter sorgfältiger Kühlung mit fl. NH_3 dekantierend gewaschen, wobei NH_4Cl in Lsg. geht, während eine schön citronengelbe Masse zurückbleibt. (Ueber die Apparatur und die Vorsichtsmaßregeln zur Verhütung von Explosionen s. das Original.) Diese wird dann durch Waschen mit W. von den letzten Spuren NH_4Cl befreit, dann mit essigsäurehaltigem und zuletzt mit reinem W. gewaschen und im Vakuum getrocknet. — Citronengelbe, zerreibliche, amorphe M., explodiert durch Stoß und Erhitzen auf 200° mit äußerster Heftigkeit unter B. eines höchst feinen schwarzen Staubes von Te. Wird durch W. und verd. Essigsäure nicht angegriffen; unl. in fl. NH_3. Gibt mit KOH den N vollständig in Form von NH_3 ab. Metzner (*Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, (1898) 203).

		Metzner.	
Te	90.0		90.0
N	10.0	10.8	9.9
TeN	100.0		99.9

B. *Ammoniumhydrotellurid.* $(NH_4)HTe$. — Bildet sich beim Zusammenbringen von gasf. NH_3 mit überschüssigem H_2Te. — Farblose Kristallblättchen, welche sich bei 80° in Dampf vom spez. Gew. 1.32 [?] verwandeln. Bineau (*Ann. Chim. Phys.* [2] **67**, (1838) 231; **68**, (1838) 438).

C. *Ammoniumtellurite.* Ein nicht weiter untersuchtes Ammoniumtellurit erhielt Flückiger (s. S. 875) beim Erhitzen von Te mit wss. NH_3 im geschlossenen Rohr. — a) *Normales Ammoniumtellurit?* — TeO_2 löst sich sehr langsam, H_2TeO_3 löst sich fast augenblicklich in wss. NH_3. Aus der Lsg. läßt sich das normale Salz nicht in festem Zustande gewinnen; beim Verdunsten in gelinder Wärme verliert sie NH_3 und hinterläßt weiße Kristallkörner, welche 92.40 % TeO_2, 7.19 % H_2O und nur 0.41 % NH_3 enthalten. NH_4Cl gibt mit der Lsg. einen flockigen Nd. anscheinend von b); dieser ist im Ueberschuß von NH_3 l. und wird dann durch NH_4Cl nicht mehr gefällt; nach dem Waschen mit A. ist er nicht mehr in W. löslich. Berzelius.

b) *Monoammoniumpyrotellurit.* $(NH_4)HTe_2O_5,1^1/_2H_2O$. — Scheidet sich aus einer in der Wärme mit NH_4Cl versetzten Lsg. von H_2TeO_3 oder von $TeCl_4$ in $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. allmählich als weißer, undurchsichtiger, schwerer, körniger Nd. aus; aus dem Filtrat wird durch A. dasselbe Salz gefällt. Enthält bei 60° getrocknet $1^1/_2$ Mol. H_2O. Zerfällt beim Erhitzen in NH_3, TeO_2 und H_2O. Berzelius.

			Berzelius. Direkt ausgeschieden;	durch A. gefällt.
$2NH_3$	34	4.45		
$4TeO_2$	640	83.77	83.1	83.87
$5H_2O$	90	11.78		
$2[(NH_4)HTe_2O_5,1^1/_2H_2O]$	764	100.00		

D. *Ammoniumtellurate.* a) *Normales Ammoniumtellurat.* $(NH_4)_2TeO_4$. — 1. Kaltes wss. NH_3 bildet mit gepulverter H_6TeO_6 eine weiße klebrige M., welche sich beim Kochen löst. Aus dieser Lsg. scheidet sich beim Erkalten das Salz in weißen Flocken und Körnern aus; aus dem Filtrat wird durch Zusatz von NH_4Cl und dann von A. der Rest des Salzes gefällt. Man wäscht den Nd. mit A. — 2. Scheidet sich aus einer in der Siedehitze bereiteten Lsg. von K_2TeO_4 und NH_4Cl, welche mit wenig NH_3 versetzt ist, beim Erhalten in Form einer körnigen Kristallrinde aus. — Nach 1) weißes, etwas erdiges Pulver. Löst sich langsam in kaltem, rasch in h. Wasser. Berzelius. $D.^{24.5}$ 3.024, $D.^{25}$ 3.012. Clarke (*Am. J. Sci.* (*Sill.*) [3] **16**, 401; *J. B.* **1878**, 26). — Die Lsg. des Ammoniumtellurates (bereitet durch Zusammengießen einer wss. Lsg. von H_6TeO_6 mit nicht zu verd.

Ammoniak und Auflösen des hierbei entstehenden weißen klebrigen Nd. in k. W.) gibt in der Siedehitze mit einer Lsg. von NaCl einen dicken weißen Nd., während KCl-Lsg. keine Fällung erzeugt. Das Ammoniumtellurat kann deshalb zur qualitativen Erkennung von Na neben K dienen. GUTBIER (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 347).

b) *Monoammoniumtellurat.* $(NH_4)HTeO_4$. — Man fügt zu einer gesättigten Lsg. des entsprechenden Na-Salzes NH_4Cl. Das entsprechende K-Salz gibt keinen Nd., da es in W. weniger l. ist. Das Salz haftet als klebrige Masse am Glas. Es ist in W. wl.; beim Kochen mit W. in offenen Gefäßen verliert es NH_3; erhitzt man es in geschlossenen Gefäßen, so schmilzt es teilweise zu einer farblosen, beim Erkalten fest werdenden M., teils löst es sich und scheidet sich beim Erkalten in feinen Körnern aus. BERZELIUS.

c) *Monoammoniumpyrotellurat.* $(NH_4)HTe_2O_7$. — 1. Man fällt die Lsg. des entsprechenden Na-Salzes durch NH_4Cl; Zus. von A. vermehrt den Nd., den man auch mit A. auswäscht. Er schmilzt beim Erhitzen unvollständig und bläht sich unter Wasserverlust auf. In W. nur wl. — 2. Läßt man die Lsg. von a) freiwillig oder bei mäßiger Wärme verdunsten, so bleibt das Salz als eine gummiähnliche Haut zurück, welche beim Befeuchten mit W. milchweiß wird. Wird bei vorsichtigem Erhitzen gelb. Ist wenig in k., reichlicher in h. W. l.; die letztere Lsg. bleibt beim Erkalten klar. BERZELIUS.

E. *Basisches Tellurnitrat.* $Te_2O_3(OH)(O.NO_2)$. Tetratellurylnitrat. — Man löst Te oder TeO_2 in überschüssiger HNO_3, D. 1.15, bei etwa 50° und verdampft bei gelinder Wärme, bis sich Kriställchen zeigen; beim Erkalten kristallisiert das Salz in reichlicher Menge aus. Vgl. auch die Einw. von HNO_3 auf Te, S. 874. KLEIN u. MOREL (*Bull. soc. chim.* [2] **43**, (1885) 204). Die Darst. des Tellurnitrates nach NORRIS, FAY u. EDGERLY (*Am. Chem. J.* **23**, (1900) 105) bzw. KÖTHNER (*Ann.* **319**, (1901) 1) s. S. 858. — Aus h. Lsgg. erhält man schöne centimeterlange glänzende, rhombische Prismen, die sich radial zusammenlegen; beim Abkühlen erhält man nur kleine Kristalle. KÖTHNER. Nach NORRIS, FAY u. EDGERLY sind die Kristalle nicht hygroskopisch und verlieren ihren Glanz an der Luft nicht; nach KÖTHNER nehmen sie an feuchter Luft W. auf unter B. von H_2TeO_3 und HNO_3; beim nachfolgenden Trocknen entweicht HNO_3, während sich gleichzeitig TeO_2 bildet. Infolge der Zers. werden die Kristalle trübe. Im Vakuum über $CaCl_2$ ist das Salz unverändert haltbar. Um völlig unzersetzte reine Kristalle zu erhalten, nimmt man sie aus der heißen Nitratlsg. (s. Darst.), wäscht sie zuerst mit warmer, dann mit kälterer, schließlich mit HNO_3 von höchstens 5° (D. 1.255); dann spült man sie mit derselben k. HNO_3, der etwas k. abs. A. zugesetzt ist (3 : 1). Der Gehalt an A. wird allmählich erhöht, bis man schließlich mit reinem A. die letzten Reste HNO_3 fortwäscht. Schließlich werden die Kristalle im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. KÖTHNER. Beim Erhitzen auf 110 bis 170° findet kein Gewichtsverlust statt, bei 190° beginnt die Entw. von Stickoxyden, NORRIS, FAY u. EDGERLY; beim Erhitzen auf 300° verliert es seinen negativen Bestandteil. KLEIN u. MOREL. — Wird von k. W. langsam in H_2TeO_3 und HNO_3 gespalten; erhitzt man zum Sieden, so findet diese Zers. sehr rasch statt; und sie ist schon nach kurzem Kochen (von etwa 20 Min.) vollendet. Löst sich in HNO_3; 105 ccm einer Säure, D. 1.10, lösen bei 100° 2.980 g, 115 ccm, D. 1.35, lösen bei 100° 3 g; beim Erkalten scheidet sich aus der ersteren Lsg. kein Salz aus, aus der letzteren so viel, daß bei 15° 1.8 g gelöst bleiben. Beim Konzentrieren der Lsg. erhält man das Salz wieder. Die Lsg. in HNO_3, D. 1.35, kann ohne Fällung von H_2TeO_3 beliebig mit W. verdünnt werden,

aus der in einer Säure, D. 1.10, scheidet sich hierbei nach mehr oder weniger langer Zeit je nach der Menge des zugesetzten W. H_2TeO_3 aus. KLEIN u. MOREL. — Nach NORRIS, FAY u. EDGERLY und nach KÖTHNER kommt dem bas. Tellurnitrat die Formel

$$\begin{array}{l} O = Te - OH \\ \quad\quad > O \\ O = Te - ONO_2 \end{array}$$

zu; die von KLEIN u. MOREL gegebene Formel $4TeO_2,N_2O_5,1.5H_2O$ ist nach KÖTHNER nicht richtig.

	KLEIN u. MOREL (Te = 129)		NORRIS, FAY u. EDGERLY (Te = 127.6)				KÖTHNER (Te = 127)	
	Ber. für $4TeO_2.N_2O_5.1^1/_2H_2O$	Gefunden.	Ber. für $4TeO_2.N_2O_5.1^1/_2H_2O$	Ber. für $4TeO_2.N_2O_5.H_2O$	Gefunden.		Ber. für Te_2O_7NH = 380.07	Gefunden.
TeO_2	82.66	82.2—83.0	82.54	83.52	83.49	83.36	83.54	83.40—83.70
N_2O_5	13.87	13.6—14.3						
H_2O	3.47	2.9— 3.8	3.49	2.36	2.62	2.57	2.35	2.45— 2.73
	100.00							
N	3.59	3.7	3.62	3.66	3.64	3.84	3.66	3.54— 3.58
Te	65.57	66.1—66.5					66.82	66.71—66.95

Vgl. auch GUTBIER (*Ber. physik.-med. Soc. Erlangen* **37**, (1905) 292).

Tellur und Schwefel.

Uebersicht: I. *Tellursulfide.* A. Tellurdisulfid. a) TeS_2, S. 891. — b) Kolloidales Tellurdisulfid, S. 892. — c) Sulfotellurite, S. 892. — B. Tellurtrisulfid? a) TeS_3?, S. 892. — b) Kolloidales Tellurtrisulfid?, S. 893. — c) Sulfotellurate, S. 893. — II. *Tellur, Schwefel und Sauerstoff.* A. Schwefeltellursesquioxyd. $STeO_3$, S. 893. — B. Tellursulfate. a) Basisches Tellursulfat, Pyrotellurylsulfat. $2TeO_2,SO_3$, S. 895. — b) Neutrale bzw. saure Tellursulfate, S. 896. — III. *Tellur, Schwefel und Stickstoff.* A. Ammoniumsulfotellurit. $(NH_4)_6TeS_5$, S. 896. — B. Ammoniumtellursulfat. $(NH_4)HSO_4,Te_2SO_7,2H_2O$, S. 896.

I. Tellursulfide. — Tellur läßt sich mit Schwefel in jedem Verhältnis zusammenschmelzen; mit wenig Tellur gibt der Schwefel eine rotgelbe, mit einer größeren Menge eine im durchfallenden Lichte rote, bei auffallendem schwarze, und mit noch mehr Tellur eine undurchsichtige bleigraue Masse. BERZELIUS. GUTBIER u. FLURY (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 273); MAC IVOR (*Chem. N.* **87**, (1903) 209; *C.-B.* **1903**, I, 1372).

A. *Tellurdisulfid.* a) TeS_2. — Das durch H_2S aus einer Lsg. von TeO_2 in HCl oder aus der eines Alkalimetalltellurites durch SS. gefällte TeS_2 ist sehr unbeständig. Im Augenblick des Entstehens rot, wird es sehr rasch braun und dann braunschwarz bis schwarz unter Zerfall in seine Elemente. BECKER (*Ann.* **180**, (1876) 260); BRAUNER (*Monatsh.* **1889**, 456); STAUDENMAIER; GUTBIER u. FLURY (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 272). Behandelt man nämlich den getrockneten Nd. mit CS_2, so wird ihm beinahe die Gesamtmenge des S entzogen. BECKER, BRAUNER, GUTBIER. Eine mit CS_2 extrahierte Probe enthielt noch 3.69 % S, BECKER, 1.18 % S, GUTBIER; berechnet für TeS_2: 33.43 % S. — Vgl. übrigens das Verhalten des Sb_2S_5 gegen CS_2 (S. 719). — BRAUNER (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 549) schloß aus dem Umstande, daß dem Nd. der S nicht vollständig durch CS_2 entzogen werden kann, daß das Te ein zusammengesetzter Körper sei, dessen Bestandteile vermutlich verschieden beständige Sulfide bilden. BECKER u. STAUDENMAIER sehen als Ursache davon die äußerst innige Mischung des Te mit dem S an. Vgl. auch GUTBIER u. FLURY (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 284).

Die Zus. des (nicht mit CS_2 extrahierten) bei 100° getrockneten Körpers entspricht der Formel TeS_2, BERZELIUS, H. ROSE (*Pogg.* **112**, (1861) 316; *Anal. Chem.* 6. Aufl. **2**, 430), BECKER, GUTBIER. Gef. 33.40 % S, 66.67 % Te; ber. für TeS_2: 33.44 % S, 66.56 % Te. GUTBIER. Er wurde deshalb auch von BERZELIUS für eine Verbindung angesehen. Dieselbe Zus. besitzt die metallglänzende nicht kristallinische Ausscheidung einer an der Luft stehenden Alkalimetallsulfotelluritlsg. BERZELIUS. — Der getrocknete, braunschwarze Nd. nimmt unter dem Polierstahl Metallglanz und bleigraue Farbe an. Beim Erhitzen erweicht er, ohne vollständig zu schmelzen, bläht sich dann auf

und erstart beim Erkalten zu einer blasigen, grauen, halbmetallglänzenden, leicht zu pulvernden, die Elektrizität nicht leitenden M. Bei stärkerem und anhaltendem Erhitzen in einer Retorte destilliert der S, anfangs durch wenig Te dunkelrot, dann durch mehr schwarz gefärbt, über, während das Te völlig frei von S zurückbleibt. Der Körper löst sich langsam, aber vollständig, mit dunkelgelber Farbe in h. KOH oder NaOH; in frisch gefälltem Zustande löst er sich in geringer Menge in konz. NH_3-Lsg. mit blaßgelber Farbe. BERZELIUS. Frisch gefällt, löst er sich leicht in $(NH_4)_2S$, die Zers. in Te und S geht aber so rasch vor sich, daß stets in $(NH_4)_2S$ unl. Te entsteht. E. MAC IVOR (*Chem. N.* **87**, (1903) 209; *C.-B.* **1903**, I, 1372). GUTBIER u. FLURY (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 286) halten es für möglich, daß dem roten Nd. im Moment seiner Entstehung nicht die Formel TeS_2, sondern die einer sulfotellurigen Säure, H_2TeS_3 oder $H_2TeS_3.2H_2S$ zukommt.

b) *Kolloidales Tellurdisulfid.* — Leitet man in stark abgekühlte, wss. Lsgg. von Verbb. des vierwertigen Te vorsichtig sehr wenig H_2S ein, so entsteht je nach der Konzentration der Lsg. eine lichtgelbbraune, orangerote, rötlichbraune oder schwarzbraune Fl., die sich bequem dialysieren läßt. — Die reinen Lsgg. des Tellurdisulfidhydrosoles sind in dünner Schicht vollkommen klar und durchsichtig und zeigen blaue Fluorescenz. Konz. Lsgg. erscheinen im auffallenden Lichte grau und undurchsichtig trübe. Verd. Hydrosole sind nach der Dialyse unbegrenzt lange haltbar, konzentrierte scheiden bald unl. Sulfid als Gel ab. Die Lsgg. lassen sich ohne Hydrogelbildung durch Papier filtrieren, auch vertragen sie kurzes Aufkochen. Bei längerem Kochen, beim Schütteln mit Tierkohle oder $BaSO_4$, oder beim Erwärmen mit Elektrolyten entfärben sie sich unter Abscheidung von Te und S. — Wenn man das gereinigte, flüssige Hydrosol in einer Kältemischung gefrieren läßt, so scheiden sich aus der Eismasse rötlichbraune Flocken des festen Hydrosoles aus, welche beim Schmelzen des Eises bis auf einen geringen Rückstand wieder in Lsg. gehen. GUTBIER (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 292).

c) *Sulfotellurite.* — Sie leiten sich sämtlich von der im freien Zustand unbekannten Säure $H_2TeS_3,2H_2S$ ab; sie sind also basisch. Vgl. die basischen Sulfantimonite (S. 715). — STAUDENMAIER (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 221) führt ein Kaliumsalz K_2TeS_3 an (siehe daselbst). Die Salze der Alkalimetalle werden durch Sättigen der wss. Lsg. der Tellurite mit H_2S dargestellt; dabei scheiden sich Te und S aus, während das Sulfotellurit gelöst bleibt, nach: $3R_2TeO_3 + 9H_2S = R_6TeS_5 + 2Te + 4S + 9H_2O$. Sie bilden sich auch bei Einw. von Alkalimetallhydrosulfiden auf TeO_2 in der Siedehitze; die Polysulfide werden von TeO_2 nur langsam und unvollständig zersetzt. Beim Auflösen des vermeintlichen TeS_2 (s. oben) in KOH entstehen Kaliumtellurit und -sulfotellurit, etwa nach: $5TeS_2 + 18KOH = 3K_2TeO_3 + 2K_6TeS_5 + 9H_2O$. Die Salze der Erd- und Schwermetalle erhält man durch Umsetzung eines Salzes des betreffenden Metalles mit einem l. Alkalimetallsulfotellurit. — Die Alkalimetallsulfotellurite sind wasserfrei braungelb, kristallwasserhaltig hellgelb. Sie lassen sich bei Luftabschluß ohne Zers. glühen und sind ziemlich luftbeständig. In W. sind sie ll.; die wss. Lsgg. zersetzen sich rasch an der Luft unter B. von Thiosulfat und Abscheidung eines grauen metallähnlichen Gemenges von Te mit S (s. oben). Das Verhalten gegen Säuren s. oben. A. löst unter teilweiser Zers. — Abscheidung von Te und S — mit dunkelgelber Farbe. Die Verbb. der Schwermetalle zerfallen meist beim Glühen auch bei Luftabschluß; es entsteht Metalltellurid und der [S wi]rd entweder vollständig oder nur zum Teil vertrieben. BERZELIUS.

3. *Tellurtrisulfid?* a) TeS_3? — Sättigt man eine Lsg. von H_6TeO_6 [mit H]$_2$S und läßt sie dann in einem verschlossenen Gefäße bei mäßiger

Wärme stehen, so färbt sie sich zuerst braun und wird dann unter Abscheidung eines schwarzgrauen, metallglänzenden Körpers farblos, dessen Zus. der Formel TeS_3 entspricht. BERZELIUS, BECKER, BRAUNER (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 545), GUTBIER u. FLURY (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 273). Gefunden: 57.57 % Te, 42.43 % S; berechnet für TeS_3: 57.04 % Te, 42.96 % S. BRAUNER. Behandelt man den Körper jedoch mit CS_2, so wird ihm der S fast vollständig entzogen, BECKER, BRAUNER; eine Probe enthielt nach der Extraktion noch 6.15 % Schwefel. BECKER. Der S verflüchtigt sich auch vollständig beim Erhitzen des Nd. im Strom eines indifferenten Gases auf 230°. BRAUNER. — Ueber die Art der Einw. von H_2S auf Lsgg. von H_6TeO_6 hat BRAUNER folgende Beobachtungen gemacht: Eine k., verd. reine oder mit einer Mineralsäure angesäuerte Lsg. wird erst nach längerer Zeit gefällt; fügt man z. B. zu einer solchen Lsg. von H_6TeO_6 überschüssiges Schwefelwasserstoffwasser, so erscheint eine Trübung erst nach Verlauf von 24 Stunden, eine ganz geringe Fällung erst nach zwei oder drei Tagen. Dabei bildet sich nicht wie bei der Arsensäure eine der Monosulfoxyarsensäure (s. S. 478 u. 482) entsprechende Sulfoxytellursäure, denn nach Vertreibung des H_2S aus einer schwach chlorwasserstoffsauren oder schwefelsauren, mit Schwefelwasserstoffwasser versetzten Lsg. von H_6TeO_6 findet sich kein S mehr in der Fl. Zur vollständigen Fällung der H_6TeO_6 ist es nötig, ihre Lsg. mit überschüssigem Schwefelwasserstoffwasser in verschlossener Flasche wenigstens sechs bis acht Stunden im Wasserbad zu erwärmen. Erhitzt man eine mit H_2SO_4 angesäuerte und mit überschüssigem H_2S-Wasser versetzte Lsg. von H_6TeO_6 bis zur Vertreibung des unwirksam gebliebenen H_2S zum Sieden, so findet man im Filtrat von dem in geringer Menge ausgeschiedenen Nd. etwas TeO_2. Da H_6TeO_6 von SO_2 nur ganz unvollkommen reduziert wird (vgl. S. 885), ist es wenig wahrscheinlich, daß der H_2S hierzu imstande ist; es ist vielmehr anzunehmen, daß die zunächst entstehende Sulfoxytellursäure, ähnlich wie die Sulfoxyantimonsäure (vgl. S. 717 unten), sich in der Siedehitze sofort unter Abscheidung von S in TeO_2 verwandelt hat. BRAUNER. — Auch GUTBIER u. FLURY (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 272) fanden, daß H_6TeO_6 in der Wärme durch H_2S teilweise zu TeO_2 (bzw. TeS_2) reduziert wird, ohne daß sie indessen ein Zwischenprodukt wie Sulfoxyantimonsäure nachweisen konnten.

b) *Kolloidales Tellurtrisulfid?* — Wenn man H_2S in verd. wss. Lsgg. von H_6TeO_6 einleitet, erhält man nach längerem ruhigen Stehen der Fl. neben einer geringen Ausscheidung eine dunkelgraue bis braunschwarze Fl., welche in stark verd. und gereinigtem Zustande lichtstahlblau bis grauviolett, im durchfallenden Lichte klar und im auffallenden grau und trübe erscheint. — Zeigt in ihrem Verhalten die gleichen Eigenschaften wie das fl. Hydrosol des TeS_2 (s. S. 892) und scheidet wie dieses beim Gefrieren ein festes Hydrosol aus. GUTBIER (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 293).

c) *Sulfotellurate.* — Von Sulfotelluraten sind das Kalium- und Natriumsalz durch Einw. von H_2S auf die Tellurate in wss. Lsg. dargestellt worden; dabei scheidet sich schwarzes Tellurtrisulfid (bzw. ein Gemenge von Te und S, s. oben) aus, während das Sulfotellurat in Lsg. bleibt und bei deren Verdampfung auskristallisiert; nach: $2K_2TeO_4 + 7H_2S = Te + 3S + K_2TeS_4 + 2KOH + 6H_2O$. Die Salze sind hellgelb. Ihre wss. Lsg. zersetzt sich an der Luft allmählich; SS. fällen daraus Tellurtrisulfid. OPPENHEIM. Nach STAUDENMAIER ist es wahrscheinlich, daß die Tellursäure in alkal. Lsg. von H_2S reduziert wird, und daß daher die vermeintlichen Sulfotellurate Sulfotellurite sind. — Nach GUTBIER u. FLURY (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 275) erhält man beim Ansäuern der vermeintlichen Alkalimetallsulfotelluratlsgg. mit stark verd. HCl einen roten Nd. von Tellursulfid, wie er bei der Einw. von H_2S auf die Lsgg. des TeO_2 entsteht. Sulfotellurate konnten sie nicht erhalten.

II. Tellur, Schwefel und Sauerstoff. — A. *Schwefeltellursesquioxyd.* $STeO_3$. Tellursulfoxyd. Vgl die entsprechende Schwefel- und Selenverbindung (Bd. I, Abt. 1, S. 436 u. 797) sowie R. WEBER (*Pogg.* **156**, (1875) 531).

Bildung. — 1. Bei der Einw. von völlig wasserfreiem SO_3 auf Tellur. R. WEBER (*J. prakt. Chem.* [2] **25**, (1882) 218), DIVERS u. SHIMOSE (*Ber.* **16**,

(1883) 1008). — 2. Leitet man tellurwasserstoffhaltigen Wasserstoff (die Darst. s. S. 872) in eine Lsg. von TeO_2 in konz. H_2SO_4 ein, so färbt sie sich sofort rot infolge der B. von $STeO_3$ nach: $2TeH_2 + TeO_2 + 3H_2SO_4 = 3STeO_3 + 5H_2O$; bei längerem Einleiten tritt Entfärbung ein unter Abscheidung von Wasserstoffpertellurid (s. S. 872). Eine Rotfärbung tritt auch ein beim Einleiten von H, dem Selen-, Phosphor- oder Arsenwasserstoff beigemengt sind. — 3. Tellurmonoxyd wird von konz. H_2SO_4 mit roter Farbe unter B. von $STeO_3$ und Tellursulfat gelöst nach: $2TeO + 3H_2SO_4 = STeO_3 + (SO_4)_2Te + 3H_2O$. Divers u. Shimose. — 4. Tellur löst sich in rauch. oder konz. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp., bzw. bei schwachem Erwärmen in geringer Menge mit roter Farbe auf; diese Rotfärbung rührt von gelöstem $STeO_3$ her. Weber, Divers u. Shimose. Daß Te von konz. H_2SO_4 mit roter Farbe aufgenommen wird, wurde zuerst von Müller v. Reichenstein und Klaproth beobachtet; später wurde die Rk. von N. W. Fischer und Magnus genau untersucht, und als Ursache der Rotfärbung von dem ersteren die B. eines niederen Oxydes des Te, das sich in H_2SO_4 mit roter Farbe löse, von dem letzteren diejenige einer Verb. des Te mit der H_2SO_4 (ähnlich jener des S und Se mit derselben) angenommen. Die Einzelheiten s. *Pogg.* 10, (1827) 491; 12, (1828) 153; 14, (1828) 328; 15, (1829) 77; 16, (1829) 118. — In k. rauchender H_2SO_4 löst sich gepulvertes Te im Verhältnis 1 : 48 unter B. von SO_2, in konz. H_2SO_4 löst sich nur $^1/_{2000}$ Teil Te und ohne B. von SO_2; erwärmt man die Lsg. mäßig, so nimmt ihre Farbe an Tiefe zu. Fischer. Beim Auflösen des Te in k. H_2SO_4 entsteht kein SO_2, Magnus, Divers u. Shimose; die rote Lsg. bleibt bei Luftabschluß lange Zeit unverändert, an der Luft entfärbt sie sich allmählich unter Entw. von SO_2. Magnus. Die rote Säure entfärbt sich auch in geschlossener Röhre langsam unter B. von TeO_2 und von SO_2 nach: $STeO_3 + H_2SO_4 = TeO_2 + 2SO_2 + H_2O$. Divers u. Shimose. — Erhitzt man die rote Lsg., so bilden sich unter Entfärbung Tellursulfat und SO_2. Klaproth, Fischer, Berzelius, Rose (*Anal. Chem.* 1851, I, 411), Hilger (*Ann.* 171, (1874) 211), Divers u. Shimose; Schultz-Sellack (*Ber.* 4, (1871) 113). — Das Verhalten der Lsg. gegen Wasser s. unten. — Die Rotfärbung der konz. H_2SO_4 durch Te und Telluride der Schwermetalle kann zur Erkennung des Te in Mineralien (Schrifterz, Blättererz, Tetradymit) dienen. Kobell (*Ber. Bayr. Akad.* 1857, 302; *J. B.* 1857, 589). Man behandelt das fein gepulverte Mineral zunächst mit verd. HCl zur Entfernung von Gangart und erwärmt dann den wieder getrockneten Rückstand mäßig mit konz. H_2SO_4. Priwoznik.

Darstellung. — Man trägt trockenes, gepulvertes Te in ganz reines, bei 14.8° schmelzendes SO_3 ein; das Te wird sogleich rot und verwandelt sich in eine zähe Masse. Die B. des Körpers geht am leichtesten zwischen 30 und 35° vor sich; bei niedrigerer Temp. findet die Vereinigung nur langsam statt, bei höherer tritt leicht Zers. ein. Das überschüssige SO_3 bleibt bei Anwendung eines ganz H_2SO_4-freien Präparates farblos, im entgegengesetzten Falle färbt es sich mehr oder weniger rot. Man gießt schließlich das unveränderte SO_3 ab und befreit den Körper davon möglichst durch Drücken mit einem Glasstab. Eine festere Konsistenz nimmt er dann beim Abkühlen an. Weber. Die Darstellungsweise von Divers u. Shimose s. *Ber.* 16, (1883) 1008. Diese vertreiben das überschüssige SO_3 aus dem Körper durch Erhitzen im Vakuum auf 35°.

Eigenschaften. — Amorphe, bei gewöhnl. Temp. zähe, in der Kälte harte, amethystrote, in dünnen Schichten durchsichtige Masse. Weber, Divers u. Shimose. Erweicht, ohne zu schmelzen, bei 30°. Divers u. Shimose. Rein ist es bei gewöhnl. Temp. im verschlossenen Rohre ganz beständig; enthält es SO_3, so wird es braun und SO_2 wird entwickelt. Divers u. Shimose. Die von Weber angegebene große Zersetzlichkeit des $STeO_3$ bei gewöhnlicher Temp. und namentlich beim Erwärmen rührt wohl von anhaftendem SO_3 her. An f[illegible] Luft zersetzt es sich sogleich in der unten bei der Einw. des W[illegible] gebenen Weise. Weber. Wird das rote $STeO_3$ längere Zeit im [illegible] auf 35° erwärmt, so geht es in eine hellrotbraune Modifikation [illegible]

höherer Temp. findet die Umwandlung rascher, bei 90° sehr rasch statt. Beim Erhitzen auf 130° ist der Körper noch beständig, bei 180° beginnt die Zers. in TeO und SO_2 (s. S. 894), bei 230° ist die Spaltung beinahe vollständig. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck finden, wenigstens bei den niederen Tempp. dieselben Vorgänge statt, wie im Vakuum. Divers u. Shimose. Löst sich in rauchender, bzw. konz. H_2SO_4 mit amethystroter Farbe ohne Entw. von SO_2 auf. Weber, Divers u. Shimose. Auch die braune Modifikation löst sich mit roter Farbe in konz. H_2SO_4. Divers u. Shimose. In SO_3 ist der Körper unl. Weber, Divers u. Shimose. Gießt man die schwefelsaure Lsg. von $STeO_3$ in W., so scheidet sich sämtliches Te der Verb. zunächst als solches aus; durch die Einw. auf die H_2SO_4 entstehen hierbei fernerhin TeO_2 und SO_2 in geringer Menge. Weber, Divers u. Shimose. Fügt man W. zu der Lsg. in H_2SO_4, so beginnt die Abscheidung von Te, wenn auf 1 Mol. H_2SO_4 1 Mol. H_2O zugesetzt worden ist. Weber. Dieselbe Zers. erleidet die rote Lsg. des Te in konz. H_2SO_4 beim Eingießen in Wasser. Müller v. Reichenstein, Klaproth, Fischer, H. Rose. Ebenso wird auch das $STeO_3$ durch W. zersetzt; dabei wird mehr als die Hälfte des vorhandenen Te als solches abgeschieden. Divers u. Shimose. — In ihrer ersten Abhandlung (*Ber.* **16**, (1883) 1004) führen Divers u. Shimose als Zersetzungsprod. des $STeO_3$ selbst, sowie seiner Lsg. in H_2SO_4 durch W. außerdem noch TeO an (vgl. S. 874); in einer späteren Abhandlung (*Ber.* **17**, (1884) 858) schildern sie die Zers. wie angegeben. — Divers u. Shimose legen der braunen, als der beständigeren Modifikation die symmetrische Konstitutionsformel $\begin{matrix} OTe \\ | \\ OS \end{matrix} \!\!>\! O$, der roten die Formel $\begin{matrix} Te \\ | \\ O_2S \end{matrix} \!\!>\! O$ bei.

	R. Weber.			Divers und Shimose. Ber. für $STeO_3$	Gefunden: Rote Modifikation. I.	II.	Braune Modifik. (Mittel)
S	15.39						
Te	61.54	60.4 bis 61.81	Te	61.54	58.58	61.66	61.26
O	23.07		SO_3	38.46	41.46	38.30	38.45
$STeO_3$	100.00		$STeO_3$	100.00	100.04	99.96	99.71

B. *Tellursulfate.* a) *Basisches Tellursulfat, Pyrotellurylsulfat.* $2TeO_2,SO_3$ bzw. $SO_4(Te_2O_3)$; vgl. S. 877. — *Bildung.* 1. Scheidet sich aus in der Siedehitze bereiteten Lsgg. von TeO_2 in Schwefelsäuren, die mit nicht mehr als 1 T. Wasser, Brauner (*Monatsh.* **1891**, 34), mit 3 bis 4 T. Wasser, Klein u. Morel (*Ann. Chim. Phys.* [6] **5**, (1885) 78), verdünnt sind, beim Erkalten, Brauner, beim Verdampfen, Klein u. Morel, Köthner (*Ann.* **319**, (1901) 37), Metzner (*Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, (1898) 203), kristallinisch aus. Aus der Lsg. in Schwefelsäuren, welche weniger als 50% H_2SO_4 enthalten, scheidet sich das TeO_2 wieder unverändert aus. Brauner. S. auch oben S. 875 u. 877 die Löslichkeit des TeO_2 in H_2SO_4. — Scheidet sich auch aus Lsgg. von Te in konz. H_2SO_4, die bis zum Verschwinden der Rotfärbung erhitzt wurden, aus. S. oben S. 894 und Gutbier (*Studien über das Tellur* S. 47). — 2. Man fügt H_2SO_4 (etwas mehr als 1 Mol.) zur Lsg. von TeO_2 (2 Mol.) in HCl, verdampft und vertreibt die überschüssige H_2SO_4 durch Erhitzen auf etwa 400°, wobei das Salz kristallinisch zurückbleibt. Brauner (*Monatsh.* **1889**, 419). Das von Berzelius durch Abdampfen einer Lsg. von Te in konz. H_2SO_4 und schwaches Erhitzen des Verdampfungsrückstandes erhaltene und von ihm für neutrales angesehene Sulfat scheint auch dieses Salz gewesen zu sein. Klein u. Morel.

Eigenschaften. — Kristsllisiert rhombisch. Klein u. Morel, Vrba. a : b : c = 0.5265 : 1 : 0.7860. Beobachtete Formen: m{110}, b{010}, c{001}, r{101}, q{011} mit c parallel der Kombinationskante gestreift. Selten die Vicinalflächen {0.39.40}, {0.41.40}, {0.21.20}. (110) : (010) = *62°14'; (101) : (10$\bar{1}$) = *67°38'; (001) : (011) = 63°53'; (001) : (0.39.40) = 37°28'; (001) : (0.41.40) = 38°51'; (001) : (0.21.20) = 39°32'. Vollkommen spaltbar nach c. Ebene der optischen Achsen {100}. Die spitze Bisectrix ist negativ; scheinbarer Winkel der opt. Achsen für Natriumlicht ist 53°55'. Oft komplizierte Zwillinge

nach m. C. VRBA (*Z. Kryst.* **19**, (1891) 5). Die Kristalle bilden, wenn sie bei sehr langsamer Abkühlung der schwefelsauren Lsg. erhalten wurden, sehr kleine, farblose, diamantglänzende sechsseitige Prismen, wenn sie bei rascher Erkaltung, bzw. beim Abdampfen zur Trockene nach 2) erhalten wurden, mkr. sechsseitige Täfelchen. Sie stellen stets Gruppen von fünf Zwillingen dar mit {110} als Zwillingsebene; einfache Kristalle wurden nicht beobachtet. VRBA. — Spez. Gew. des tafeligen Salzes: 4.605, des prismatischen: 4.7; die letztere Zahl ist wegen Anwendung von sehr wenig Substanz zur Bestimmung eine nur annähernde. VRBA. Sehr beständig, nicht hygroskopisch; wird beim Erhitzen auf 440° gar nicht, bei 500° nur sehr wenig zersetzt, so daß man es durch Erhitzen leicht von überschüssiger H_2SO_4 befreien kann. Beim Erhitzen im Vakuum wird es viel schneller zersetzt. METZNER. Schmilzt beim Erhitzen und verliert bei höherer Temp. sämtliches SO_3; im Rückstand bleibt TeO_2. BERZELIUS. Kaltes Wasser wirkt nur langsam ein, h. W. zersetzt vollständig in TeO_2 und H_2SO_4. BERZELIUS, KLEIN u. MOREL. — Löst sich in warmer HCl und HNO_3 und scheidet sich aus der in der Hitze gesättigten Lsg. beim Erkalten in Körnern wieder aus. BERZELIUS. — **Mittels des bas. Tellursulfates läßt sich eine sehr genaue Trennung des Se und Te ausführen: Man fällt Se und Te aus chlorwasserstoffsaurer Lsg. zusammen durch SO_2, löst den Nd. in einem Gemenge von HNO_3 und überschüssiger H_2SO_4; es bildet sich Tellursulfat, während Se kein oder nur ein unbeständiges Sulfat bildet. Beim Erhitzen entweicht das Se, ohne Te mitzureißen. METZNER (*Ann. Chim. Phys.* [7] 15, (1898) 203).**

			KLEIN u. MOREL nach 1).		
$2TeO_2$	322	80.10	79.6	79.9	80.9
SO_3	80	19.90	19.7	20.2	
	402	100.00	99.3	100.1	

BRAUNER nach 2).	VRBA. nach 1).	METZNER nach 1). Berechnet für $2TeO_2,SO_3$	Gefunden.	KÖTHNER nach 1). Berechnet für $(TeO_2)_2SO_3$	Gefunden.
79.67—79.93	79.77	64.00 % Te	63.5 – 63.9 % Te		
	20.09	20.00 % SO_3	19.96—20.7	20.03	19.81—20.06
	99.86				

b) *Neutrale bzw. saure Tellursulfate.* — **Wurden, wie es scheint, zwar beobachtet aber nicht näher untersucht. — 1. Erhitzt man Te mit überschüssiger konz. H_2SO_4 bis zur Entfärbung der Fl., so scheidet sich beim Erkalten ein leicht in W. l. Salz aus. FISCHER. GUTBIER (*Studien über das Tellur*, S. 47) erhielt hierbei das bas. Tellursulfat. — 2. Wird Te (1 Mol.) in H_2SO_4 (1 Mol.), welche mit W. verdünnt ist, unter Zusatz von konz. HNO_3 heiß gelöst, so scheidet sich beim Erkalten viel TeO_2 aus; die davon getrennte Fl. liefert nach Verdampfung der HNO_3 perlmutterglänzende Schuppen von neutralem Sulfat $Te(SO_4)_2$. BERZELIUS. — 3. Aus der roten Lsg. von TeO in konz. H_2SO_4 scheidet sich nach kurzer Zeit kristallinisches neutrales Tellursulfat aus. DIVERS u. SHIMOSE (S. 874).**

III. Tellur, Schwefel und Stickstoff. A. *Ammoniumsulfotellurit.* $(NH_4)_6TeS_6$ bzw. $3(NH_4)_2S,TeS_3$. — Scheidet sich aus einer mit H_2S gesättigten Lsg. von Ammoniumtellurit beim Verdunsten im Vakuum über K_2CO_3 aus. — Blaßgelbe, vierseitige Prismen. Verliert an der Luft $(NH_4)HS$. BERZELIUS. Zersetzt sich völlig über H_2SO_4. STAUDENMAEIR.

B. *Ammoniumtellursulfat.* $(NH_4)HSO_4,Te_2SO_7,2H_2O$. — Darst. und Eigenschaften analog dem entspr. Kaliumsalz (vgl. daselbst). METZNER (*Ann. Chim. Phys.* [7] 15, (1898) 203).

	Berechnet.	METZNER. Gefunden.	
Te	45.8	45.4	45.5
NH_3	3.1	2.9	
SO_3	29.3	28.9	

Tellur und Selen.

A. *Selen-Tellur.* — Beide Elemente lassen sich in jedem Verhältnis zusammenschmelzen; sie mischen sich unter Wärmeentw. zu einer schwarzen, spröden M. von kristallinischem Bruche, welche schon unter der Glühhitze schmilzt, bei höherer Temp. siedet und bei Luftabschluß unzersetzt verdampft, während sie sich beim Erhitzen an der Luft leicht oxydiert unter B. von durchsichtigen Tropfen (vermutlich Tellurselenit). Berzelius.

Das in der Natur vorkommende gediegene Tellur enthält häufig Selen. Foullon (*Jahrb. Miner.* **1885**, I, 371) fand in kristallinischem Te von Facebaj 6.8 % Se; Dana u. Wells (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **40**, (1890) 78; *C.-B.* **1890**, II, 264) fanden ein derbes, undeutlich stengeliges, wegen einer prismatischen Spaltbarkeit von 60° wahrscheinlich hexagonales, schwärzlich graues Tellur von Honduras, bestehend aus 70.69 % Te und 29.31 % Se. Ob es sich hier um mechanische oder um isomorphe Mischungen handelt, ist noch nicht festgestellt. Vgl. S. 861. — Die Erstarrungspunkte aller (künstlich dargestellten) Mischungen von Se und Te liegen innerhalb der Erstarrungspunkte der beiden Komponenten (Se: F. 217°; Te: F. 450°). Die Mischungen erstarren unter B. einer kontinuierlichen Reihe von Mischkristallen, die ebenso wie die Elemente dem hexagonal-rhomboedrischen Typus angehören. Pellini u. Vio (*Atti dei Linc.* [5] **15**, II, 46; *C.-B.* **1906**, II, 945).

B. *Selentellursesquioxyd?* — Mit Selensäure scheint das Te eine dem $STeO_3$ (vgl. S. 893) entsprechende Verb. einzugehen. Cameron u. Macallan (*Proc. Roy. Soc.* **46**, 31; *J. B.* **1889**, 391). S. auch S. 866.

C. *Tellurselenat.* $2TeO_2,SeO_3$. — Darstellung analog der des entsprechenden Sulfates (S. 895). — Gleicht dem Sulfat, ist aber weniger weiß. Metzner (*Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, (1898) 203).

		Metzner.		
TeO_2	71.5	71.50	71.52	70.7
SeO_3	28.5	27.50		
$2TeO_2,SeO_3$	100.0	99.00		

Tellur und Fluor.

A. *Tellurtetrafluorid.* $TeFl_4$. a) *Wasserfrei?* — 1. Tellur verbindet sich mit Fl unter Feuererscheinung zu einem festen, kristallinischen Fluorid, angeblich $TeFl_4$. Moissan (*Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, 239; *J. B.* **1891**, 398). Nach Prideaux (*J. Chem. Soc.* **89**, 316; *C.-B.* **1906**, I, 1524) ist das $TeFl_4$ Moissan's schlecht charakterisiert. — 2. Eine bis zur Sirupdicke abgedampfte Lsg. von TeO_2 in HFl erstarrt beim Erkalten zu einer milchweißen, aus Wärzchen bestehenden M. eines Telluroxyfluorides (vgl. unten S. 898), beim Erhitzen schmilzt dieses zunächst, dann verflüchtigen sich W. und etwas HFl und schließlich sublimiert Tellurtetrafluorid; im Rückstand bleibt ein Oxyfluorid. — Durchsichtige, bei gewöhnlicher Temp. feste, in der Wärme weiche oder halbflüssige, an der Luft schnell zerfließende M. Wird von W. unter Abscheidung von H_2TeO_3 zersetzt. Berzelius. — 3. Sättigt man die Mutterlauge von $TeO_2,TeFl_4,2H_2O$ (s. unten S. 898) unter Kühlung auf —70° mit reinem HFl, so erstarrt sie zu einer kristallinischen M. Läßt man dann die Temp. auf —28° steigen, so schmilzt nicht die ganze M., sondern es bleiben Kristalle zurück, die bei —30° auf Papier getrocknet werden. R. Metzner (*Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, (1898) 203).

		Metzner.	
Te	62.75	63.07	63.88
Fl	37.25		35.49
$TeFl_4$	100.00		99.37

b) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Ist bei der Darst. der Tellurtetrafluoriddoppelsalze (s. unten) die tellurige Säure im Ueberschuß, so scheidet sich ein vier Mol. Kristallwasser enthaltendes Tellurtetrafluorid aus. HÖGBOM (*Bull. soc. chim.* [2] 35, 60; *J. B.* 1881, 172).

		HÖGBOM.
Te	46.37	45.69
Fl	27.54	26.99
H_2O	26.09	26.76
$TeFl_4,4H_2O$	100.00	99.44

c) *Verbindungen mit Metallfluoriden.* — Bildet mit den Fluoriden des NH_4, K und Ba Verbb. der allgemeinen Formel $RFl,TeFl_4$. Kupfer-, Silber-, Beryllium-, Zink- und Nickelfluorid geben nicht analoge Verbb. Man erhält sie aus Lsgg. von TeO_2 und dem betreffenden Hydroxyd bzw. Karbonat in HFl beim Verdunstenlassen über H_2SO_4. Sie bilden farblose Kristalle, die an der Luft trübe werden und von W. anscheinend zersetzt werden. HÖGBOM. — Ein nicht näher untersuchtes Natriumfluoriddoppelsalz hatte schon BERZELIUS beobachtet.

B. *Tellurhexafluorid.* $TeFl_6$. — Bei der Einw. von elektrolytisch dargestelltem Fl auf Te bei −78° erhält man eine weiße kristallinische M., die sich beim Steigen der Temp. zuerst in eine klare, leicht bewegliche Fl. und dann in ein Gas von unangenehmem, an den des H_2Te und zugleich des O_3 erinnerndem, Geruche verwandelt. Der Druck der festen Verb. wird bei 237.5° abs. = 760 mm; der F. liegt dicht unter dem Kp. Kritische Temperatur 356.25° abs. (83.25° C). — DD. des Gases = 119.5 (bezogen auf O = 16), Mol.-Gew. somit = 239; berechnet für $TeFl_6$: 241.6. — Greift Glas nicht an. — W. zersetzt nach: $TeFl_6 + 4H_2O = H_2TeO_4 + 6HFl$. — Gefunden: 50.06 und 51.9 % Te; berechnet für $TeFl_6$: 52.6 %. — PRIDEAUX (*J. Chem. Soc.* 89, (1906) I, 316; *C.-B.* 1906, I, 1524).

C. *Telluroxyfluoride.* — TeO_2 absorbiert HFl unter Wärmeentwicklung. DITTE. — *α*) $TeO_2,TeFl_4,2H_2O$. — Scheidet sich aus der Mutterlauge von *β*) beim Abkühlen und Reiben an den Gefäßwandungen oder beim Impfen mit einem Kriställchen bei gewöhnlicher Temp. aus. — Weiße kristallinische M. oder milchweiße kleine Kristalle, leichter zerfließlich als *β*). Zersetzt sich beim Erhitzen nach: $TeO_2,TeFl_4,2H_2O = 2TeO_2 + 4HFl$. — Durch W. wird es unter Abscheidung von H_2TeO_3 zersetzt; es ist l. in W., das mit HNO_3 angesäuert ist. METZNER (*Ann. Chim. Phys.* [7] 15, (1898) 203).

	Berechnet.	METZNER. Gefunden.	
Te	60.0	63.6	63.4
Fl	19.0	18.4	18.7

β) $3TeO_2,2TeFl_4,6H_2O$. — Man löst TeO_2 in reiner konz. HFl und dampft bis fast zur Trockene ein; der sirupöse Rückstand erstarrt beim Abkühlen zu einer durchsichtigen kristallinischen M. Diese löst man in 43.6 %iger HFl und kühlt die erhaltene Fl. auf −20° ab. Erst nach einigen Stunden scheiden sich aus der übersättigten Lsg. harte, durchscheinende Kristalle in halbkugeligen, radialstängeligen Aggregaten oder große 2 bis 3 cm lange Nadeln aus, die auf porösem Thon von der Mutterlauge befreit werden. — Zersetzt sich beim Erhitzen unter B. von $TeFl_4$, das sublimiert, während fluorhaltiges TeO_2 zurückbleibt. Wird durch W. beim Erhitzen zersetzt nach: $3TeO_2,2TeFl_4,6H_2O = 5TeO_2 + 8HFl + 2H_2O$. METZNER.

	Berechnet.		METZNER. Gefunden.	
Te	64.25	63.56	64.6	
Fl	15.26		15.16	14.[illegible]

[1]) Im Original infolge eines Druckfehlers 15.94. W. P.

D. *Fluortellurate.* — Durch Einw. von starker HFl auf Tellurate erhält man Oxyfluoride, die sich als Tellurate betrachten lassen, in denen OH-Gruppen oder O-Atome durch ein bzw. zwei Atome Fl vertreten sind, z. B. $K_2TeO_3Fl_2,3H_2O$ bzw. $K_2H_2TeO_4Fl_2,2H_2O$. WEINLAND u. ALFA (*Z. anorg. Chem.* **21**, (1899) 43).

E. *Ammoniumfluorid-Tellurtetrafluorid.* $NH_4Fl,TeFl_4,H_2O$. — Farblose Prismen, welche an der Luft trüb werden. HÖGBOM.

		HÖGBOM.
Te	49.42	49.01
Fl	36.68	35.75
$NH_3 + H_2O$	13.90	14.09
$NH_4Fl,TeFl_4,H_2O$	100.00	98.85

Tellur und Chlor.

Ueber das Verhalten des Te gegen Chlor s. S. 866.

I. Tellurchloride. A. *Tellurdichlorid.* $TeCl_2$. — 1. Man leitet über stark erhitztes Te (auch natürliches Tellursilber) einen schwachen Cl-Strom und befreit das überdestillierende $TeCl_2$ von beigemengtem $TeCl_4$ durch fraktionierte Destillation; dabei geht das $TeCl_2$ zuerst über. H. ROSE (*Pogg.* **21**, (1831) 443). — 2. Wird über met. Te bei hoher Temp. ein Strom von S_2Cl_2 geleitet, so wird zunächst schwarzes $TeCl_2$ gebildet, das aber rasch in $TeCl_4$ übergeht, nach: I. $Te + S_2Cl_2 = TeCl_2 + 2S$; II. $TeCl_2 + S_2Cl_2 = TeCl_4 + 2S$. V. LENHER (*J. Am. Chem. Soc.* **24** (1902) 188; *C.-B.* **1902**, I, 905). — 3. Man erhitzt Te im Chlorstrom bis zur völligen Ueberführung in $TeCl_4$, fügt eine der angewandten gleiche Menge Te hinzu, erhitzt noch eine Zeit lang unter Rückfluß und destilliert. BERZELIUS. MICHAELIS (*Ber.* **20**, (1887) 2488).

Schwarzer amorpher Körper von erdigem Bruch; gepulvert gelbgrün. Schmilzt bei 209° + 5°, CARNELLEY u. WILLIAMS (*J. Chem. Soc.* **37**, (1880) 125), bei etwa 175°, MICHAELIS, zu einer schwarzen Fl. Siedet bei 327°, CARNELLEY u. WILLIAMS (*J. Chem. Soc.* **35**, (1879) 563), bei 324°, MICHAELIS. Der Dampf ist wie der des Jods, nur etwas blasser gefärbt, ROSE; er ist purpurfarbig und bekommt, wenn alle Luft aus dem Gefäße verdrängt ist, einen Stich ins Gelbe, BERZELIUS; er ist schmutzigrot, MICHAELIS, und gibt schon in ein cm Dicke ein, besonders im Orange und Grün schön und eigentümlich entwickeltes Absorptionsspektrum. GERNEZ (*Compt. rend.* **74**, (1872) 1190). Näheres über die Linien des Absorptionsspektrums: WÜLLNER (*Ber.* **20**, (1887) 2490), FRIEDERICHS (*Z. wissenschaftl. Photographie usw.* **3**, 154; *C.-B.* **1905**, II, 1073). — Dampfdichte bei 444° 6.6 bis 7.0 (Luft = 1); berechnet für $TeCl_2$ (= 198.44) 6.89. MICHAELIS. Raucht nicht an der Luft. ROSE. Zerfällt beim Erhitzen im O-Strome unter Feuererscheinung in $TeCl_4$ und TeO_2. Auch der rote Dampf des $TeCl_2$ wird beim Erhitzen im offenen Röhrchen immer heller und zuletzt rein gelb; er zeigt dann auch, wie derjenige des $TeCl_4$, kein Absorptionsspektrum mehr. MICHAELIS, WÜLLNER. — Wird an der Luft feucht. W., Säuren und Alkalien zersetzen unter B. von H_2TeO_3 und Abscheidung von Tellur. ROSE. Auch beim Zusammenreiben mit trockenem CaO oder Na_2CO_3 findet diese Rk. statt. BERZELIUS. Vgl. oben S. 874. — Läßt sich mit Te in jedem Verhältnisse zusammenschmelzen; erhitzt man ein solches Gemenge, so destilliert zuerst reines und dann tellurhaltiges $TeCl_2$; der Rückstand ist dem Tellur ähnlich, aber leichter zu pulvern, und rötet feuchtes Lakmuspapier. BERZELIUS. — Verbindet sich mit NH_4Cl (s. unten S. 902).

			H. Rose (nach 1).					Michaelis (nach 8).
Te	128	64.38			Te	127.7	64.35	64.17
2Cl	70.8	35.62	37.04	37.77	Cl_2	70.74	35.65	35.79
$TeCl_2$	198.8	100.00			$TeCl_2$	198.44	100.00	99.96

B. *Tellurtetrachlorid.* $TeCl_4$. — 1. Man leitet solange Chlor über schwach erwärmtes Te, bis die zuerst entstehende Fl. — eine Lsg. von Te in $TeCl_4$ — bernsteingelb geworden ist und destilliert schließlich das Chlorid aus einem Fraktionierkölbchen. Berzelius, Michaelis (*Ber.* **20**, (1887) 1780 und 2491). — 2. Entsteht auch bei der Einw. von S_2Cl_2 auf Te und natürlich vorkommende Telluride sowohl bei gewöhnlicher als auch bei einer bis zum Kp. des S_2Cl_2 (139°) gesteigerten Temperatur nach: $Te + 2S_2Cl_2 = TeCl_4 + 4S$. V. Lenher (*J. Am. Chem. Soc.* 24, (1902) 188; *C.-B.* **1902**, I, 905), Mac Jvor (*Chem. N.* **86**, (1902) 308; *C.-B.* **1903**, I, 353). Aus dem Reaktionsgemisch können überschüssiges S_2Cl_2 und S durch CS_2 ausgezogen werden, V. Lenher; bei Anwendung von überschüssigem S_2Cl_2 kristallisiert $TeCl_4$ beim Erkalten aus. Mac Jvor.

Schneeweiße, kristallinische Masse. Schmilzt bei 224°, Carnelley u. Williams, 214°, Michaelis, 214.5°, Mac Jvor, zu einer bernsteingelben Fl., welche beim Erhitzen bis in die Nähe des Sdp. des $TeCl_4$ dunkelrot wird. Berzelius. Siedet unzersetzt bei 414°, Carnelley u. Williams, bei 380°. Michaelis; liegt sein Sdp. über 380°, so enthält es TeO_2 beigemengt. Michaelis. — Dampfdichte 9.03 bis 9.22 bei 448°, 8.86 bis 8.47 bei 530° (im Dampf von Phosphorpentasulfid); berechnet für $TeCl_4$ 9.33. Michaelis. Der gelbe Dampf zeigt kein Absorptionsspektrum. Wüllner (*Ber.* **20**, (1887) 2491). — An trockener Luft beständig; an feuchter zerfließt es zu einer klaren, gelben Fl., die allmählich milchig wird und unter Verlust von HCl zu einem Oxychlorid eintrocknet. Berzelius, Lenher. Löst sich völlig in sd. W.; aus der Lsg. scheiden sich bei langsamem Erkalten größere Kristalle von TeO_2 (s. oben S. 875) neben kleineren eines Oxychlorids aus. Löst sich leicht in HCl; beim Verdampfen der Lsg. bleibt ein Oxychlorid zurück. Berzelius. Die Lsg. verhält sich wie eine solche von TeO_2 in HCl (s. oben S. 877). — $TeCl_4$ ist in S_2Cl_2 in der Kälte swl., in der Wärme aber ll. Lenher. — Die Einw. von $TeCl_4$ auf TeH_2 s. ds. Bd. S. 874. — Läßt sich mit $TeCl_2$ in jedem Verhältnis zusammenschmelzen; waltet das letztere vor, so ist die Mischung schwarz und undurchsichtig; ist das $TeCl_4$ im Ueberschuß, so ist sie gelblich und geschmolzen dunkelrot. Berzelius. Durch organische Substanz wird das $TeCl_4$ unter Gelbfärbung zu $TeCl_2$ reduziert, welches beim Erhitzen sich mit violettem Dampf verflüchtigt. Berzelius. — Leitet man trockenes NH_3 bei 200 bis 250° über $TeCl_4$, so färbt es sich schwarz infolge von Ausscheidung von Te nach: $3TeCl_4 + 16NH_3 = 3Te + 12NH_4Cl + 4N$. Metzner (*Ann. Chim. Phys.* [7] 15, (1898) 203).

			Michaelis.
Te	127.7	47.44	47.26
4Cl	141.48	52.56	52.44
$TeCl_4$	269.18	100.00	99.70

C. *Verbindungen des* $TeCl_4$. a) *Mit Chlorwasserstoff.* $TeCl_4,HCl,5H_2O$. *Tellurtetrachloridchlorhydrat.* — Man löst $TeCl_4$ in konz. HCl und sättigt die Lsg bei —30° mit gasförmigem HCl. — Feine gelbe Nadeln, ähnlich denen des Tellurbromidbromhydrats. Schmp. —20°. Läßt sich bei Luftabschluß bei —25° auf porösem Porzellan trocknen. Raucht an der Luft unter Abgabe von HCl. Metzner (*Ann. Chim. Phys.* [7] 15, (1898) 203).

				Metzner.	
Te	32.28	31.27		31.72	
Cl	44.76	45.13	44.48	44.64	44.40
Diff.	22.96	23.60		23.64	
$TeCl_4,HCl,5H_2O$	100.00	100.00		100.00	

b) *Mit Ammoniak.* S. unten S. 902.

c) *Mit den Chloriden der Alkalimetalle, des Ammoniums, organischer Stickstoffbasen und von Alkaloiden.* — Der Typus der Verbb. entspricht der allgemeinen Formel $2RCl,TeCl_4$ bzw. R_2TeCl_6. Die Verbb. mit den Chloriden der Alkalimetalle und des NH_4 erhält man aus Lsgg. der Komponenten in verd. HCl, wobei es für das Rb- und Cs-Salz gleichgültig ist, welcher von beiden im Ueberschuß ist, während beim K-Salz das $TeCl_4$ im Ueberschuß vorhanden sein muß. Sie sind wasserfrei, gelb und kristallisieren, wie die wasserfreien Jodide und Bromide (s. S. 904 u. 906) regulär. Mit Ausnahme des K-Salzes lassen sie sich aus verd. HCl umkristallisieren. Wasser zersetzt unter Abscheidung von H_2TeO_3 und Telluroxychlorid. Wheeler (*Am. J. sci. Sill.* [3] 45, 267; *Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 428). — Die Doppelsalze wurden von Berzelius entdeckt.

Die Löslichkeit der Chlorid-, Bromid- und Jodiddoppelsalze in HCl, bzw. HBr und HJ nimmt vom K zum Cs und vom Cl zum J hin ab. Da sie in konz. Säuren weniger als in verd. löslich sind, werden die Salze aus ihren Lsgg. in verd. Säuren durch Zusatz konzentrierter gefällt.

	100 T. HCl von 1.2 spez. Gew. lösen bei 22°	100 T. HCl von 1.05 spez. Gew. lösen bei 22°
$2RbCl,TeCl_4$	0.34 T.	13.09 T.
$2CsCl,TeCl_4$	0.05 „	0.78 „
	100 T. HBr von 1.49 spez. Gew. lösen bei 22°	100 T. HBr von 1.08 spez. Gew. lösen bei 22°
$2KBr,TeBr_4$	6.57 T.	62.90 T.
$2RbBr,TeBr_4$	0.25 „	3.88 „
$2CsBr,TeBr_4$	0.02 „	0.13 „

Cäsiumtellurjodid ist in HJ unl., das Rb-Salz ist swl., das K-Salz wl. — Ebenso verhält sich starker A.: die Cäsiumsalze sind darin swl., die Rb-Salze wl., die K-Salze beträchtlich l., letztere z. T. unter Abscheidung von Kaliumhalogenid. Wheeler.

Ueber Tellurhalogendoppelsalze mit organischen Basen, vom Typus $(RH)_2TeCl_6$. (R = Methyl-, Aethyl-, Dimethyl-, Trimethylamin, Anilin, Pyridin, Chinolin, Chinin, Strychnin, Morphin, Theobromin, Brucin, Cocain): V. Lenher (*J. Am. Chem. Soc.* 22, (1900) 136; *C.-B.* **1900**, I, 945), Norris u. Mommers (*Am. Chem. J.* 23, (1900) 486; *C.-B.* **1900**, II, 158), Lenher u. Titus (*J. Am. Chem. Soc.* 25, (1903) 730; *C.-B.* **1903**, II, 671). — Vgl. unter „Tellur und Kohlenstoff", S. 910.

d) *Mit Aluminiumchlorid.* S. unter „Tellur und Aluminium", S. 930.

e) *Mit Phosphorpentachlorid.* S. unter „Tellur und Phosphor", S. 909.

f) *Mit Aethyläther.* S. unter „Tellur und Kohlenstoff", S. 910.

II. Telluroxychloride. a) *Tellurdioxyd-Chlorwasserstoff.* $TeCl_2$ *mit 2 bzw. 3 Mol.* HCl. — TeO_2 absorbiert unter starker Wärmeentw. HCl und färbt sich dabei braun. Bei Temperaturen, die —10° nicht überschreiten, besteht eine Verb. $TeO_2,3HCl$; ber. 59.35% TeO_2, 40.65% HCl; gef. 59.06% TeO_2, 40.94% HCl. Diese geht bei nur wenig höherer Temperatur unter Abgabe von 1 Mol. HCl in $TeO_2,2HCl$ (ber. 68.65% TeO_2, 31.35% HCl; gef. 68.18% TeO_2, 31.82% HCl) über, welches bis gegen 90° erhitzt werden kann, ohne sich zu zersetzen. Schmilzt bei 110° zu einer braunen, durchsichtigen Fl. und verliert dabei W. unter Uebergang in $TeOCl_2$ (s. unten) nach: $TeO_2, 2HCl = TeOCl_2 + H_2O$; diese Rk. ist bei 300° vollendet. Ditte (*Compt. rend.* **83**, (1876) 336; *J. B.* **1876**, 184).

b) *Telluroxychlorid.* $TeOCl_2$. — Bildet sich als braune, blättrig kristal-

linische Masse beim Erhitzen von a). Schmilzt zu einer dunkeln Fl. und zerfällt bei starkem Erhitzen in $TeCl_4$ und TeO_2. DITTE.

c) *Telluroxychloride unbekannter Zusammensetzung.* — Solche bilden sich: 1. Beim Zerfließen des $TeCl_4$ an der Luft (s. oben). — 2. Bei der Zers. von $TeCl_4$ durch k. W.; dem dabei entstehenden Oxychlorid kann durch Waschen mit W. sämtliches Cl entzogen werden, so daß H_2TeO_3 zurückbleibt. BERZELIUS. — 3. Bei der Zers. von $TeCl_4$ durch h. W.; aus der Lsg. scheidet sich beim Erkalten neben TeO_2 ein Oxychlorid in kleinen Kristallen aus. Dieses zersetzt sich beim Erhitzen in $TeCl_4$ und TeO_2; das letztere ist auch nach langem Glühen noch chlorhaltig und daher leichter schmelzbar als reines TeO_2 und durchsichtig. BERZELIUS. — 4. Beim Verdünnen einer nicht zu chlorwasserstoffsauren, wss. Lsg. von $TeCl_4$ oder TeO_2 mit Wasser. BERZELIUS. — 5. Bei längerem Erhitzen von TeO_2 in geschmolzenem $TeCl_4$, wobei es sich allmählich löst. Erhitzt man dieses Gemenge stärker, so destilliert zuerst etwas $TeCl_4$, dann eine farblose, kristallinische, chlorhaltige, zerfließliche M., während im Rückstand TeO_2 bleibt. MICHAELIS (*Ber.* **20**, (1887) 2488).

III. Tellur, Chlor und Stickstoff. A. *Tellurtetrachlorid-Ammoniake.* a) $TeCl_4,3NH_3$. — Bei 0° verbindet sich $TeCl_4$ unter Gelbfärbung mit trockenem NH_3 zu $TeCl_4,3NH_3$. — Nicht zerfließlich; entwickelt bei gewöhnlicher Temp. NH_3; wird durch W. unter B. von H_2TeO_3, durch KOH unter Entw. von NH_3 zersetzt. Beim Erhitzen schwärzt es sich unter Freiwerden von NH_3; bei höherer Temp. bildet sich ein Gemenge von NH_4Cl und $TeCl_2$, welch letzteres an seinem violettroten Dampf leicht erkenntlich ist. METZNER (*Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, (1898) 203).

		METZNER.	
Te	40.1	39.3	
Cl	43.8	43.0	43.2
NH_3	15.9	16.68	
$TeCl_4,3NH_3$	99.8	98.98	

b) $TeCl_4,4NH_3$. — $TeCl_4$ absorbiert NH_3 bei gewöhnlicher Temperatur unter Uebergang in eine voluminöse, grüngelbe, luftbeständige M. Diese wird von W. in H_2TeO_3 und NH_4Cl gespalten. Beim Erhitzen zerfällt sie in Te, N, NH_4Cl und HCl. WÖHLER u. ESPENSCHIED (*Ann.* **113**, (1860) 105).

		ESPENSCHIED.
Te	38.27	37.80
Cl	41.88	41.61
NH_3	19.85	20.59
$TeCl_4,4NH_3$	100.00	100.00

B. *Ammoniumchlorid-Tellurdichlorid.* — Bildet sich beim Erhitzen eines Alkalimetalltellurites mit NH_4Cl; zuerst verflüchtigen sich NH_3 und H_2O, dann sublimiert ein schwarzer Körper von gelblichem, strahligem Bruche und grüngelbem Pulver. Wird beim Uebergießen mit sehr wenig W. weiß infolge von Ausscheidung von H_2TeO_3. Dieses löst sich dann, besonders beim Erwärmen, völlig, und Te bleibt im Rückstand. Durch mehr W. wird ein Gemenge von Te und H_2TeO_3 abgeschieden, während $2NH_4Cl,TeCl_4$ und NH_4Cl in Lsg. bleiben. BERZELIUS. Vgl. auch GUTBIER u. FLURY (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 152; *C.-B.* **1903**. II, 1266).

C. *Ammoniumchlorid-Tellurtetrachlorid.* $(NH_4)_2TeCl_6$ bzw. $2NH_4Cl,TeCl_4$. Vgl. S. 901. — Eine mit NH_4Cl versetzte wss. (chlorwasserstoffsaure?) Lsg. von $TeCl_4$ liefert beim Verdunsten citronengelbe, BERZELIUS, rötlichgelbe Oktaeder. MUTHMANN u. SCHMIDT (*Ber.* **26**, (1893) 1011, Anm.). Versetzt man eine Lsg. von $TeCl_4$ in konz. HCl mit konz. NH_4Cl-Lsg., so fällt augenblicklich das Doppelsalz fast quantitativ nieder. Beim Kochen geht es in Lsg. und kristallisiert aus der langsam erkaltenden Lsg. in prachtvollen, mehrere cm großen Kristallen (Oktaeder und Tetraeder mit abgestumpften Ecken) von starkem Lichtbrechungsvermögen und grünlichgelber Farbe. Sehr schwierig ist es, das Salz ohne Zers. völlig zu trocknen; am besten sammelt

man die Kristalle auf säurefestem Filter, verdrängt die Mutterlauge durch konz. HCl, diese durch wasserfreien Eisessig und diesen mit wasserfreiem $CHCl_3$. Letzteres wird im Vakuum verdampft. KÖTHNER (*Ann.* **319**, (1901) 34). — Ist in wenig W. ohne Zers. zu einer farblosen Fl. l., welche durch mehr W. und durch abs. A. zersetzt wird. BERZELIUS.

	MUTHMANN u. SCHMIDT		KÖTHNER.	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
Te	33.95	34.42		
Cl	56.50	56.57	55.59	55.75

RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1875**, 386) schreibt dem gelben, regulär kristallisierenden Salze die Zus. $8NH_4Cl,3TeCl_4$ zu; gef. 11.60% NH_4, 31.17% Te.

Tellur und Brom.

Tellur vereinigt sich bei gewöhnl. Temp. mit Brom unter Wärmeentwicklung. BERZELIUS.

I. Tellurbromide. A. *Tellurdibromid.* $TeBr_2$. — Sublimiert beim Erhitzen eines Gemenges von $TeBr_4$ mit überschüssigem Tellur. BERZELIUS, BRAUNER. — Dunkelschwarzgrüne, kristallinische Masse, BRAUNER, bei langsamer Sublimation erhalten, mattglänzende, nadelförmige Kristalle, BERZELIUS, BRAUNER; das Pulver ist gelblicholivengrün. BRAUNER. Schmilzt bei 280° (ungefähr), CARNELLEY u. WILLIAMS (*J. Chem. Soc.* **37**, 125; *J. B.* **1880**, 37), bei ungefähr 210°, BRAUNER, und ist nach dem Erkalten und Erstarren ohne besonderen Glanz und nicht von kristallinischem Bruche. BERZELIUS. Siedet bei 339°, CARNELLEY u. WILLIAMS (*J. Chem. Soc.* **35**, (1879) 563), bei etwa 280° im Vakuum, BRAUNER; die Sublimation im Vakuum beginnt indes schon bei 200°. BRAUNER. Der Dampf ist dunkelviolett, BERZELIUS, BRAUNER. — $TeBr_2$ gibt einen violetten Dampf mit den bemerkenswertesten Spektrallinien in Rot und Gelb. GERNEZ (*Compt. rend.* **74**, 1190; *J. B.* **1872**, 140). — Wird von W. unter B. von $TeBr_4$ und unter Abscheidung von Te zersetzt nach: $2TeBr_2 = Te + TeBr_4$; auch an der Luft findet durch deren Feuchtigkeit dieser Vorgang ziemlich rasch statt. Konz. Weinsäurelsg. löst einen Teil ohne Zers. mit grünlichbrauner Farbe auf; verdünnt man diese Lsg. mit W., so wird sogleich Te niedergeschlagen. BRAUNER.

			BRAUNER.	
Te	127.7	44.40		
2Br	159.9	55.60	54.66	55.14
$TeBr_2$	287.6	100.00		

B. *Tellurtetrabromid.* $TeBr_4$. — 1. Man bringt in eine einseitig zugeschmolzene Glasröhre Br und fügt unter Abkühlung etwas weniger, als die berechnete Menge gepulverten Tellurs hinzu; das überschüssige Br vertreibt man schließlich durch Erhitzen im Wasserbade, BERZELIUS, ev. unter Durchleiten eines Stromes von CO_2. BRAUNER. Das auf diese Weise bereitete Bromid kann noch eine geringe Menge unveränderten Tellurs eingeschlossen enthalten, wodurch beim Erhitzen des Bromids eine entsprechende Menge $TeBr_2$ (s. oben) gebildet wird. Um dieses zu entfernen, erhitzt man im Vakuum auf 200°, wobei sich $TeBr_2$ verflüchtigt, während das $TeBr_4$ zurückbleibt. Um es von etwa vorhandenen $TeOBr_2$ zu befreien, sublimiert man es durch Erhitzen im Vakuum auf 300°. BRAUNER. — 2. Man übergießt Te mit verd. HBr und setzt solange Br in kleinen Anteilen hinzu, bis das Te gelöst ist; die rubinrote Lsg. wird alsdann im Wasserbade verdampft. v. HAUER (*J. prakt. Chem.* **73**, (1858) 98). — 3. Erwärmt man TeO_2 mit KBr und H_3PO_4 in wss. Lsg., so wird die anfangs farblose Lsg. allmählich dunkelbraun, und es scheiden sich bei einer gewissen Kon-

zentration rubinrote Kristalle, vermutlich von wasserhaltigem $TeBr_4$ aus; erhitzt man weiter, so verflüchtigen sich grüne Dämpfe. GOOCH u. PEIRCE (*Am. J. sci. Sill.* [4] **1**, 181; *Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 118).

Nach 1) und 2) rotgelbe, lockere Masse, BERZELIUS, BRAUNER, v. HAUER; bei langsamer Sublimation erhalten, schöne, dunkelgelbe Prismen, bei rascher, feuerrote, kristallinische M., welche beim Erkalten orangerot wird. BRAUNER. — $D.^{15}$ 4.310 (Wasser von $4^0 = 1$), BRAUNER. Schmilzt bei $380^0 + 6^0$, CARNELLEY u. WILLIAMS (*J. Chem. Soc.* **37**, 125; *J. B.* **1880**, 37), zu einer dunkelroten, durchsichtigen Fl., welche beim Erkalten kristallinisch erstarrt, BERZELIUS. Siedet zwischen 414° und 427°, CARNELLEY u. WILLIAMS (*J. Chem. Soc.* **35**, (1879) 563); der Dampf ist gelb und verdichtet sich teils zu gelbem Pulver, teils zu blaßgelben Nadeln. BERZELIUS. Läßt sich unter gewöhnlichem Luftdruck nicht ohne teilweise Zers. in $TeBr_2$ und Br zum Schmelzen oder zum Sieden erhitzen. BRAUNER. Zieht an der Luft langsam Feuchtigkeit an. Löst sich in sehr wenig W. ohne Zers. mit gelber Farbe; aus dieser Lsg. scheiden sich beim Verdunsten über H_2SO_4 dunkelrubinrote, rhombische Tafeln aus, welche beim Trocknen unter Wasserverlust gelb und erdartig werden, und welche an der Luft rasch zerfließen. Die gelbe Lsg. des Bromids in wenig W. zerfällt durch Zusatz einer größeren Menge W. in niederfallende H_2TeO_3 und in HBr. BERZELIUS.

Löst sich vollständig in einer Lsg. von 1 T. Weinsäure in 1 T. W.; die orangegelbe Lsg. wird bei der Verdünnung mit W., welche ohne jede Abscheidung bewerkstelligt werden kann, infolge der B. von Tellurtartrat farblos. In schwächerer Weinsäurelsg. löst sich das Bromid unter Abscheidung von etwas H_2TeO_3. BRAUNER.

			BRAUNER. Nach 1) im Vakuum sublimiert
Te	127.7	28.53	
4Br	319.84	71.47	71.48 (im Mittel von 12 Bestimmungen)
$TeBr_4$	447.5	100.00	

C. *Verbindungen des $TeBr_4$.* a) *Mit Bromwasserstoffsäure.* $TeBr_4$,HBr,$5H_2O$. — Man befeuchtet TeO_2 mit konz. HBr und erhält eine gelbe M. von $TeBr_4$, die sich in überschüssiger HBr unter starker Wärmeentw. auflöst. Diese Lsg. sättigt man dann unter Kühlung auf —15° mit HBr. — Schöne orangerote, nadelförmige Kristalle, die bei —5° auf porösen Thontellern in trockener Luft getrocknet werden. Die trockenen Kristalle schmelzen bei Ausschluß von Feuchtigkeit bei +20° unter Abgabe von HBr. Sie sind sehr zerfließlich, geben bei Temperaturerhöhung leicht HBr ab, sind aber in einer Atmosphäre von HBr bei niederer Temp. längere Zeit haltbar. METZNER (*Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, (1898) 203).

		METZNER.		
Te	20.69	20.33	20.90	20.60
Br	64.62	63.15	64.30	64.00
Diff.	14.69	16.52	15.80	15.40
$TeBr_4$,HBr,$5H_2O$	100.00	100.00	100.00	100.00

b) *Mit den Bromiden der Alkalimetalle, des Ammoniums und organischer Stickstoffbasen.* — Man kennt Doppelsalze von der allgemeinen Formel R_2TeBr_6 bzw. 2RBr,$TeBr_4$. Sie entstehen aus Lsgg. der Komponenten in HBr. Die wasserfreien kristallisieren regulär, das wasserhaltige Kaliumsalz rhombisch. Sie sind dunkelrot gefärbt. Aus verd. HBr lassen sie sich ohne Zers. umkristallisieren; über ihre Löslichkeit darin s. unter „Tellurtetrachlorid" (ds. Bd. S. 901). W. wirkt zersetzend in verschiedenem Grade (s. die einzelnen). WHEELER (*Am. J. sci. Sill.* [3] **45**, (1893) 267; *Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 428), LENHER (*J. Am. Chem. Soc.* **22**, (1900) 136), LENHER

u. TITUS (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, (1903) 730), NORRIS u. MOMMERS (*Am. Chem. J.* **23**, (1900) 486). Vgl. die entsprechenden Chloriddoppelsalze (ds. Bd. S. 901) und unter „Tellur und Kohlenstoff", S. 911. — Diese Doppelsalze wurden von BERZELIUS entdeckt; das Kaliumsalz benützten v. HAUER und WILLS zu Bestimmungen des Atomgewichts vom Tellur (ds. Bd. S. 868).

II. Telluroxybromide. A. *Tellurdioxyd-Bromwasserstoff.* TeO_2 *mit* 2 *bzw.* 3 *Mol.* HBr. — TeO_2 nimmt bei gewöhnlicher Temp. HBr unter Wärmeentw. auf; es bildet sich eine aus dunkelbraunen Kriställchen bestehende M., welche bei —14° noch mehr HBr absorbiert unter Uebergang in einen fast schwarzen, jodähnlichen, kristallinischen Körper, $TeO_2,3HBr$; ber. 39.67% TeO_2, 60.33% HBr; gef. 40.21% TeO_2, 59.79% HBr. Dieser geht bei Erhöhung der Temperatur (nicht über 40°) unter Verlust von 1 Mol. HBr in die Verb. $TeO_2,2HBr$ (ber. 49.65% TeO_2, 50.35% HBr; gef. 49.98% TeO_2, 50.2% HBr) über, welche beim Erwärmen auf 70° H_2O zu verlieren beginnt und weiterhin in $TeOBr_2$ (s. unten) übergeht. DITTE (*Compt. rend.* **83**, (1876) 446; *J. B.* **1876**, 184). Vgl. hiermit oben unter C, a).

B. *Telluroxybromid.* $TeOBr_2$. — Bildet sich, wie oben unter A) angegeben, aus $TeO_2,2HBr$ beim Erhitzen auf 300°. — Hellgelbe M., die bei höherer Temperatur zu einer dunkelgefärbten Fl. schmilzt und dabei in überdestillierendes $TeBr_4$ und in zurückbleibendes TeO_2 zerfällt nach: $2TeOBr_2 = TeO_2 + TeBr_4$. DITTE. — Ein Oxybromid von nicht festgestellter Zus. erhielt BERZELIUS, indem er $TeBr_4$ in sd. W. zersetzte und die dabei entstehende Fl. erkalten ließ. Es schied sich ein gelber, körniger Körper aus, der beim Erhitzen in TeO_2 und $TeBr_4$ zerfiel.

III. Tellur, Brom und Stickstoff. *Ammoniumtellurbromid.* $(NH_4)_2TeBr_6$ bzw. $2NH_4Br,TeBr_4$. — Vgl. S. 904. Kristallisiert aus einer mit NH_4Br versetzten Lsg. von telluriger Säure in HBr. — Dunkelrote Oktaeder. Ist in W. schwerer l. als das Kaliumsalz. MUTHMANN u. SCHMIDT (*Ber.* **26**, (1893) 1011, Anm.).

Tellur und Jod.

Tellur läßt sich mit Jod in jedem Verhältnis zusammenschmelzen; ist das Te hierbei in großem Ueberschusse, so bildet sich eine metallartige M.; ist das J im Ueberschuß, so erhält man einen in W. in geringer Menge mit dunkelbrauner Farbe l. Körper. BERZELIUS.

I. Tellurjodide. A. *Tellurdijodid.* TeJ_2. — Sublimiert bei mäßigem Erhitzen eines Gemenges von Te (1 T.) mit J (2 T.) in schwarzen, etwas metallglänzenden kristallinischen Flocken; das überschüssige J verflüchtigt sich dabei. — Das Jodid schmilzt und verdampft leicht. Der Bruch des nach dem Schmelzen wieder Erstarrten ist nicht kristallinisch. Verliert bei raschem Erhitzen J unter Uebergang in eine metallartige M. Wird von W. auch in der Siedehitze nicht angegriffen. Bei der Digestion mit HCl oder NH_3 wird Te abgeschieden. BERZELIUS. — Nach GUTBIER u. FLURY (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 108; *C.-B.* **1902**, II, 880) ist TeJ_2 keine wohlcharakterisierte Verb.

B. *Tellurtetrajodid.* TeJ_4. — 1. Scheidet sich aus der bei längerer Behandlung von Te mit J und Wasser entstehenden dunkelbraunen Fl. beim Verdampfen in geringer Menge aus. — 2. TeO_2 verwandelt sich bei der Digestion mit HJ bei Luftabschluß in TeJ_4; eine kleine Menge davon löst sich in überschüssiger HJ mit brauner Farbe und kann daraus durch Verdunsten im Vakuum über CaO in Kristallen erhalten werden. BERZELIUS. — 3. Vermischt man eine sehr konz. Lsg. von Tellursäure mit rauchender HJ, D. 2.00, so fällt sofort TeJ_4 in Gestalt eines eisengrauen, schweren Nd. aus, der schnell zu Bode

sinkt. Aus der tiefdunkelbraunen Mutterlauge erhält man beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temp. noch weitere Mengen des Jodids in Form von Kristallskeletten von glänzend silbergrauer Farbe. Berzelius, Gutbier u. Flury (*Z. anorg. Chem.* 32, (1902) 108).

Dunkelgraues, körniges Pulver oder eisengraue Prismen. Schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich bei bis zum Sieden gesteigerter Temperatur. Es verflüchtigt sich zuerst lediglich Jod, dann immer tellurreicheres Jod, bis ein Gemenge von viel Tellur mit wenig Jod zurückbleibt. W. zersetzt unter B. von Telluroxyjodid. Bei gewöhnlicher Temp. wirkt das W. nur in geringem Grade ein und bleibt farblos, nimmt jedoch etwas HJ auf, in der Siedehitze färbt es sich dunkelbraun; nach völligem Auskochen bleiben von 100 T. des Tetrajodids 36.5 T. Oxyjodid zurück, was annähernd der Gleichung $3TeJ_4 + 4H_2O = Te_3O_4J_4 + 8HJ$ entspricht, welche 50.1% Oxyjodid verlangt, wenn man die Löslichkeit des TeJ_4 in Betracht zieht. Ist auch in abs. A. nicht ohne teilweise Zers. löslich. Berzelius. — Nach Gutbier u. Flury wird TeJ_4 durch kochendes W. glatt zersetzt nach: $TeJ_4 + 2H_2O = TeO_2 + 4HJ$. — In konz. NH_3 und in Alkalilaugen ist TeJ_4 ll. Verdünnt man die klaren, farblosen Lsgg. und versetzt sie mit HCl im Ueberschuß, so wird unter Braunfärbung der Fl. das J vollständig gefällt und läßt sich mit $Na_2S_2O_3$-Lsg. titrieren. Gutbier u. Flury.

		Gutbier u. Flury.
Te	20.09	20.02
J	79.92	78.98—80.75
TeJ_4(634.4)	100.01	

C. *Verbindungen des TeJ_4.* a) *Mit Jodwasserstoff.* TeJ_4,HJ *mit* 8 *oder* 9 *Mol.* H_2O. — 1. Aus einer gesättigten Lsg. von TeJ_4 in konz. Jodwasserstoffsäure scheiden sich beim Verdunsten über H_2SO_4 und CaO große, rechtwinklig vierseitige, metallglänzende Prismen aus. Diese schmelzen, wenn sie in einer Glasröhre eingeschlossen sind, schon bei der Wärme der Hand zu einer dunkelbraunen Fl., welche beim Erkalten wieder erstarrt. Beim Erhitzen in offenen Gefäßen tritt bei 50 bis 60°, ohne daß der Körper schmilzt, Zers. ein: HJ verflüchtigt sich und TeJ_4 von der Form der ursprünglichen Kristalle, aber matt und porös, bleibt zurück. — W. zersetzt die Kristalle unter Abscheidung von TeJ_4. Berzelius. — 2. Man löst tellurige Säure in einer gesättigten Lsg. von HJ und leitet in die dunkelbraune Lsg. einen Strom von HJ. Die Fl. erhitzt sich und bald bilden sich schöne schwarze Kristalle vom Glanze des Jods, die aus prismatischen Nadeln bestehen. Die Abscheidung wird vervollständigt, wenn man unter Kühlung mit HJ sättigt. Die Kristalle werden von der Mutterlauge getrennt und auf Thon getrocknet. — Rauchen nicht, zerfließen aber zu einer zähen dunkelbraunen Fl. Schmelzen, bei Luftabschluß erhitzt, bei 55° und erstarren beim Erkalten unverändert. Bei höherer Temp. verlieren sie zuerst H_2O, dann unter Zers. HJ, zuletzt hinterbleibt eine stahlgraue M. von TeJ_4, welche die Formen des Jodhydrats beibehalten hat und sich beim Erhitzen an der Luft unter Aufflammen in J und TeO_2 zersetzt. Metzner (*Ann. Chim. Phys.* [7] 15, (1898) 203).

Berechnet für				Metzner (nach 2). Gefunden.		
Te	13.82	Te	14.10	13.67	13.90	14.03
J	68.57	J	69.93	69.57	69.47	69.62
Diff.	17.61	Diff.	15.96	16.76	16.62	16.35
TeJ_4,HJ,$9H_2O$	100.00	TeJ_4,HJ,$8H_2O$	100.00	100.00	100.00	100.00

b) *Mit den Jodiden der Alkalimetalle.* — Die Doppelsalze haben die ‑nel R_2TeJ_6 bzw. 2RJ,TeJ_4. Man erhält sie durch Zusatz des betreffen- Jodids zu einer Lsg. von TeO_2 in konz. HJ, wobei die wl. (das Cs- Rb-Salz) als Ndd. ausfallen, während das leichter l. Kaliumsalz beim

Erkalten der heißen konz. Lsg. auskristallisiert. Das Rb- und Cs-Salz sind wasserfrei; das erstere ist kristallinisch und zwar, wie sämtliche wasserfreien Doppelhalogenide dieser Art, regulär (vgl. die Bromide und Chloride), das letztere ist amorph. Das Kaliumsalz enthält 2 Mol. H_2O und kristallisiert monoklin. Die Doppelsalze sind schwarz. Von Wasser werden sie unter Abscheidung von H_2TeO_3 bzw. Telluroxyjodid zersetzt. Sie lösen sich mit Ausnahme des Cs-Salzes in verd. HJ und können daraus ohne Zersetzung umkristallisiert werden. Wheeler (*Am. J. sci. Sill.* [3] 45, 267; *Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 428). — Diese Doppelsalze wurden von Berzelius entdeckt.

D. *Tellurhexajodid.* TeJ_6? — Dieses Jodid existiert möglicherweise in der klaren braunen Lsg. von Tellursäure in HJ; bei freiwilligem Verdunsten derselben scheidet sich TeJ_4 und (am Rande des Gefäßes) Tellursäure aus, während ein Teil des J sich verflüchtigt. Mischt man möglichst gesättigte Lsgg. von Tellursäure und HJ, so fällt TeJ_4 nieder. Berzelius.

II. Telluroxyjodide. — TeO_2 absorbiert bei $-15°$ Jodwasserstoff. Ditte. Vgl. „Tellur und Brom". — Das, wie oben (S. 906) angegeben, bei der Zers. von TeJ_4 mit W. zurückbleibende, blaß graubraune Pulver ist ein Telluroxyjodid. Schmilzt beim Erhitzen schwierig und zersetzt sich dabei unter Verflüchtigung von J, dem etwas Te beigemengt ist; schließlich destilliert reines Tellur. Berzelius.

III. Verbindungen von Tellursäure mit Jodaten; Tellurjodate. — Sie entsprechen größtenteils der allgemeinen Formel $R_2O,J_2O_5,2TeO_3,nH_2O$ — *Tellurmonojodate*; vom Kalium ist noch ein zweites Salz von der Form $K_2O,J_2O_5,TeO_3,3H_2O$ — *Kaliumtellurdijodat* — bekannt. Die Tellurjodate bilden sich aus den Lsgg. der Komponenten beim Verdunsten. Sie zeigen sehr gutes Kristallisationsvermögen. Ihre wss. Lsgg. geben sämtliche Rkk. der Tellursäure und der Jodsäure. Weinland u. Prause (*Ber.* **33**, (1900) 1015; *Z. anorg. Chem.* 28, (1901) 45). Vgl. bei „Tellur und Kalium".

IV. Tellur, Jod und Stickstoff. A. *Ammoniumtellurjodid.* $(NH_4)_2TeJ_6$ bzw. $2NH_4J,TeJ_4$. — Kristallisiert aus einer mit NH_3 neutralisierten Lsg. von TeJ_4 in HJ bei freiwilliger Verdunstung in stahlgrauen Oktaedern. Ist in W. und in abs. A. löslich. Berzelius.

B. *Ammoniumtellurmonojodat.* $(NH_4)_2O,J_2O_5,2TeO_3$ *mit* 6 *bzw.* 8 *Mol.* H_2O. — Man löst die Komponenten in den berechneten Mengen in W. und läßt auskristallisieren: bei gewöhnlicher Temperatur erhält man das Salz mit 6 Mol. H_2O, bei niederer Temp. das mit 8 Mol. H_2O. Weinland u. Prause (*Z. anorg. Chem.* **28**, (1901) 52). Ersteres kristallisiert in prismatischen Kristallen rhombisch bipyramidal, isomorph mit dem Kalium- und Rubidiumtellurmonojodat. a : b : c = 0.6175 : 1 : 0.4808. Komb. {110}, {011}, {031}; oder {110}, {111}; selten auch {100}, {010}. (111) : (1$\bar{1}$1) = *41°33½′; (111) : (011) = *34°58′; (011) : (0$\bar{1}$1) = 51°18′. Spaltbar wie das Kalium- und Rubidiumsalz. Spez. Gew. 3.195. — Das Ammoniumtellurmonojodat mit 8 Mol. H_2O kristallisiert triklin. a : b : c = 1.6993 : 1 : 0.9864. α = 88°49½′; β = 90°33½′; γ = 104°26½′. Blaßgrüne, große, sehr schön ausgebildete Kristalle mit den Formen: {100}, {010}, {110}, {1$\bar{1}$0}, {001}, {$\bar{1}$11}, {0$\bar{1}$1}, {$\bar{1}$01}. Meist prismatisch nach der c-Achse, zuweilen tafelförmig nach {100}. (001) : (0$\bar{1}$1) = *43°53½; (0$\bar{1}$1) : (0$\bar{1}$0) = *45°8½′; (001) : ($\bar{1}$01) = *31°52½; (0$\bar{1}$1) : ($\bar{1}$01) = *45°18′; ($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$11) = *43°12; (001) : ($\bar{1}$11) = 46°7′; (100) : (110) = 47°38½; (110) : (010) = 27°55½′; (100) : (001) = 89°26½. Deutlich spaltbar nach (001). Spez. Gew. 3.037. v. Suschtschinsky (*Z. Kryst.* **35**, (1902) 276). Beide Salze verlieren über H_2SO_4 kein Wasser. Weinland u. Prause.

		Weinland u. Prause.	
$(NH_4)_2O$	6.17	6.0	
J_2O[illegible]	39.49	39.3	39.2
T[illegible]	41.56	42.3	42.3
[illegible]	[illegible]78		
$(NH_4)_2O$, [illegible]			

		Weinland u. Prause.	
$(NH_4)_2O$	5.92	5.9	5.95
J_2O_5	37.87	37.7	37.8
TeO_3	39.86	40.7	
H_2O	16.35		
$(NH_4)_2O,J_2O_5,2TeO_3,8H_2O$	100.00		

Tellur und Phosphor.

Ueber das Verhalten des Te beim Erhitzen mit Phosphor: S. 866.

A. *Tellurphosphat.* — Natriumphosphat fällt aus einer neutralen oder schwach sauren Lsg. von telluriger Säure einen weißen Niederschlag. Berzelius, H. Rose. — Aus einer Lsg. von telluriger Säure in konz. H_3PO_4 scheidet sich bei freiwilliger Verdunstung weißes, pulverförmiges Tellurphosphat aus, das von W. in H_3PO_4 und TeO_2 resp. H_2TeO_3 je nach der Temperatur gespalten wird. Es kann daher durch Waschen mit W. nicht gereinigt werden; trocknet man es auf Thon, so hält es wechselnde Mengen H_3PO_4 zurück. Klein (*Ann. Chim. Phys.* [6] 10, (1887) 113).

B. *Ammoniumtellurphosphate.* a) *Allgemeines.* — Ihre Zus. ist eine mannigfaltige; es wurden Verbindungen erhalten von den allgemeinen Formeln: $2R_2O,P_2O_5,2TeO_3,xH_2O$. — $1^1/_2R_2O,P_2O_5,TeO_3,xH_2O$. — $2R_2O,P_2O_5,TeO_3.xH_2O$. — $4R_2O,3P_2O_5,2TeO_3,xH_2O$. — Analog zusammengesetzt sind einige Verbb. der Tellursäure mit Arsenaten. Sie bilden sich, wenn man die Komponenten in W. löst und die Lsgg. kristallisieren läßt. Die Mehrzahl der Tellurphosphate kristallisiert gut. Ihre wss. Lsgg. geben sämtliche Reaktionen der Komponenten. Weinland u. Prause (*Z. anorg. Chem.* 28, (1901) 45; *C.-B.* **1901**, II, 572).

b) *Ammoniumtellurdiphosphat.* $2(NH_4)_2O,P_2O_5,TeO_3,4H_2O$. — Man löst die Komponenten in den berechneten Mengen (2 Mol. H_3PO_4, 1 Mol. H_6TeO_6, 4 Mol. NH_3) in W. von gewöhnlicher Temp. und läßt über H_2SO_4 verdunsten. — Kristallisiert in ungleich vierseitigen, ziemlich dicken Platten. Weinland u. Prause (*Z. anorg. Chem.* 28, (1901) 61). Triklin. a:b:c = 0.7337:1:0.7698. $\alpha = 90^\circ 28'$: $\beta = 96^\circ 42'$; $\gamma = 91^\circ 34'$. Komb. {011}, {0$\bar{1}$1}, {110}, {1$\bar{1}$0}, {010}, {21$\bar{1}$}. Tafelförmig nach {011}, häufig Zwillinge. Stephanowitsch (*Z. anorg. Chem.* 28, (1901) 62). — Leicht l. in W.; die Lsg. reagiert alkal. Läßt sich aus W. umkristallisieren; dabei darf man jedoch nur ganz gelinde erwärmen, um größere Verluste an NH_3 zu vermeiden. Weinland u. Prause.

		Weinland u. Prause.
$(NH_4)_2O$	21.11	20.2—21.5
P_2O_5	28.75	28.1—28.8
TeO_3	35.55	35.2—35.9
H_2O	14.59	
$2(NH_4)_2O,P_2O_5,TeO_3,4H_2O$	100.00	

c) *Ammoniumtellurtriphosphat.* $4(NH_4)_2O,3P_2O_5,2TeO_3,11H_2O$. — Wird erhalten, wenn man die Komponenten (H_3PO_4, H_6TeO_6, NH_3) in den berechneten Mengen (oder auch in anderen Verhältnissen, wie 2:1:2.5; 4:1:5 und 4:1:6) in W. löst und verdunsten läßt. Vermindert man das NH_3 so stark, daß $(NH_4)H_2PO_4$ vorliegt, so gelangt man nicht mehr zu einheitlichen Körpern. — Läßt sich aus W. umkristallisieren. Bildet teils flache Prismen, teils derbe Platten (letztere besonders schön aus den an H_3PO_4 reichen Lsgg.). Verwittert nicht über H_2SO_4. Die wss. Lsg. reagiert schwach sauer. Weinland u. Prause. — Monoklin. a:b:c = 0.8097:1:0.6347; $\beta = 116^\circ 25'$. Komb. {001}, {110}, {120}, {100}, {010}, {$\bar{1}$01}, {121}. Zwillinge nach der herrschenden Fläche {001}. Stephanowitsch (*Z. anorg. Chem.* 28, (1901) 63).

		Weinland u. Prause.
$(NH_4)_2O$	17.61	17.0—17.4
P_2O_5	35.99	35.3—36.1
TeO_3	29.66	29.2—31.1
H_2O	16.74	
$4(NH_4)_2O,3P_2O_5,2TeO_3,11H_2O$	100.00	

C. *Tellurphosphorchlorid.* $2TeCl_4,PCl_5$. — Man löst PCl_5 bei 220.5° in geschmolzenem $TeCl_4$ auf. — Kanariengelbe, in der Hitze orangegelbe, kristallinische Masse, sehr zerfließlich. Gibt mit wenig W. eine farblose Fl., die beim Verdünnen kein H_2TeO_3 ausscheidet. Sublimiert in Luft unter teilweiser Zers., in einer Atmosphäre von PCl_3-Dampf unzersetzt. Metzner (*Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, (1898) 203).

		Metzner. I.	II.	III.
Te	34.20	32.14		
Cl	61.65	62.00	63.0	60.0
P	4.14	4.39		
$2TeCl_4,PCl_5$	99.99	98.53		

III) mit einer wiederholt in Luft sublimierten Probe ausgeführt, I) hatte W. aufgenommen. Metzner.

Tellur und Kohlenstoff.

A. *Organische Telluride.* — Vom Tellurwasserstoff, H_2Te, leiten sich durch Ersatz der beiden H-Atome durch organische Radikale sehr zahlreiche organische Telluride ab. Das *Methyltellurid*, $(CH_3)_2Te$, und das *Aethyltellurid*, $(C_2H_5)_2Te$, wurde von Wöhler u. Dean (*Ann.* **35**, (1840) 111; **84**, (1852) 69; **93**, (1855) 233) durch Einw. von $(CH_3.SO_4)_2Ba$ bzw. $K(C_2H_5)SO_4$ auf K_2Te erhalten. S. auch Mallet (*Ann.* **97**, (1856) 223). — Ersteres ist eine blaßgelbe, letzteres eine rotgelbe ölige Fl. von widerlichem Geruch. Beide Telluride bilden ein *Oxyd* $(CH_3)_2TeO$ bzw. $(C_2H_5)_2TeO$, von dem sich *Salze* ableiten, wie z. B. $(CH_3)_2TeCl_2$; $2(CH_3)_2Te.H_2SO_4$; $2(CH_3)_2Te.H_2CO_3$ usw. Heeren (*J. B.* **1861**, 565). — Mit Halogenalkylen vereinigen sich die Alkyltelluride zu Verbb. wie *Triäthyltellurchlorid*, $(C_2H_5)_3TeCl$, *Triäthyltellurjodid*, $(C_2H_5)_3TeJ$ usw. Siehe hierüber: Becker (*Ann.* **180**, (1876) 263); Cahours (*Ann. Chim. Phys.* [5] **10**, (1877) 50); Demarçay (*Bull. soc. chim.* [2] **40**, (1883) 99; *J. B.* **1883**, 302); Krafft u. Lyons (*Ber.* **27**, (1894) 1768; über Diphenyltellurid); Marquardt (*Ber.* **21**, (1888) 2042); Rohrbaech (*Ann.* **315**, (1901) 9; *C.-B.* **1901**, I, 688); Rust (*Ber.* **30**, (1897) 2828); A. Scott (*Proc. Chem. Soc.* **20**, (1904) 156; *C.-B.* **1904**, II, 414); Steiner (*Ber.* **34**, (1901) I, 570). — Ester der tellurigen und der Tellursäure existieren nicht (s. S. 879 u. 888).

B. *Tellurtartrat.* $Te(H_5C_4O_6)_4$. — H_2TeO_3 wird von Weinsäure leicht und reichlich gelöst; die filtrierte Lsg. hinterläßt beim Verdunsten strahlig kristallisiertes Tellurtartrat. Berzelius (*Pogg.* **8**, (1826) 143). — Dampft man eine Lsg. von H_2TeO_3 in Weinsäure auf dem Wasserbade ein, so erhält man beim Erkalten einen dicken Sirup, der nicht kristallisiert. Erhitzt man den Sirup etwas stärker, so schwillt er zu einer blasigen Masse auf, die beim Erkalten an der Luft ungemein schnell W. anzieht und weich wird. Ueberläßt man jedoch eine konz. Lsg. der freiwilligen Verdunstung, so kristallisiert das Tartrat in langen, radial gestellten, spießigen, wasserhellen Kristallen aus, die zwischen Filtrierpapier abgepreßt und aus wenig W. umkristallisiert werden. — Verwittert an der Luft und wird weiß und undurchsichtig. Becker (*Ann.* **180**, (1876) 262). — Das Tellurdioxyd bildet ferner mit Alkalien dem Kaliumantimonyltartrat entsprechende

Kaliumtellurid, welches aber rasch durch den an der Anode ausgeschiedenen O unter Abscheidung von Te zerstört wird. DAVY (vgl. S. 867 u. 872). — 4. Beim Schmelzen von Te mit KCN. OPPENHEIM (vgl. S. 860). — 5. Beim Erhitzen von K_2TeO_3 bzw. K_2TeO_4 mit Kohle, DAVY, oder im Wasserstoffstrom. OPPENHEIM. — 6. Beim Kochen von Tellursauerstoffverbindungen in konz. Kalilauge mit granuliertem Zn; hierbei färbt sich die Fl. rot. Diese Rotfärbung kann zur Erkennung von Te in Mineralien und Hüttenprodukten dienen. F. u. C. HEBERLEIN (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **54**, (1895) 43). — 7. Bei der Einw. von H_2Te auf KOH. BERZELIUS. ERNYEI (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 313). — 8. Bei der Einw. einer Lsg. von Kaliumammonium in fl. NH_3 im Ueberschuß auf Te. C. HUGOT (*Compt. rend.* **129**, (1899) 388; *C.-B.* **1899**, II, 580). — 9. Zur *Darstellung* leitet man (aus Magnesiumtellurid mit angesäuertem W., oder aus Aluminiumtellurid mit W. oder HPO_3 dargestellten) H_2Te (vgl. S. 873) in vollständig luftfreie KOH und konzentriert die farblose Fl. bei Luftabschluß. BERTHELOT u. FABRE (*Ann. Chim. Phys.* [6] **14**, (1888) 106).

Eigenschaften. — In reinem Zustande nach 9) dargestellt, farblos, kristallinisch und in völlig sauerstofffreiem W. farblos löslich, BERTHELOT u. FABRE; die Lsg. ist schwach gelblich, DEMARÇAY (*Bull. soc. chim.* [2] **40**, (1883) 99; *J. B.* **1883**, 302). Nach 8) weiße, amorphe, in fl. NH_3 unl. Masse, HUGOT; nach 1) dunkelkupferfarbig, spröde, von kristallinischem Bruche, nicht unter Rotglühhitze schmelzbar, nach 3) nickelfarbig, nach 5) durch Erhitzen von K_2TeO_3 mit Kohle bereitet, stahlgrau, brüchig, leichter schmelzbar als Te, enthält überschüssiges Tellur. DAVY. — Mit Ausnahme des nach 7), 8) und 9) Dargestellten lösen sich die nach den anderen Methoden erhaltenen Telluride in W. mehr oder weniger vollständig mit roter Farbe; nach 2), 3) und 6) entstehen gleichfalls rotgefärbte Flüssigkeiten. Diese Rotfärbung rührt von Polytelluriden oder (wahrscheinlicher) von einem Tellursuboxyd (vgl. Tellurmonoxyd, S. 874) her; sie verschwindet beim Kochen der stark alkalischen Lsg. mit einem Reduktionsmittel (P, Hypophosphit, Al); die Fl. wird dann schwach gelblich. Kocht man eine Lsg. von K_2TeO_3 mit einem Reduktionsmittel, so wird sie zunächst intensiv violett und dann gelblich. DEMARÇAY. In Berührung mit der Luft werden die farblosen Lsgg. sehr rasch rot, BERTHELOT u. FABRE, DEMARÇAY, und entfärben sich dann allmählich unter Abscheidung von Tellur. DAVY. Rascher geschieht das letztere beim Durchleiten von Luft (vgl. S. 855). Aus der beim Kochen von Te mit konz. KOH nach 2) entstehenden telluridhaltigen Lsg. wird durch Verdünnen mit W. sämtliches Te niedergeschlagen; ebenso wird beim Behandeln der Schmelze von Te mit K_2CO_3 mit W. sämtliches Te abgeschieden. BERZELIUS. — Säuren zersetzen unter Entw. von H_2Te. DAVY.

b) *Kaliumtritellurid.* K_2Te_3. — Läßt man eine Lsg. von Kaliumammonium in fl. NH_3 auf überschüssiges Te einwirken, so entsteht zuerst eine violette Lsg., die bei —25° braun und dickflüssig wird und beim Rühren zu einer festen Masse erstarrt. Letztere verflüssigt sich bei —15°. Beim langsamen Verdunsten des NH_3 bei gewöhnlicher Temperatur hinterbleibt K_2Te_3 als kristallinische M. von dunkelbrauner Farbe, die unter Druck NH_3 absorbiert und sich wieder verflüssigt. C. HUGOT (*Compt. rend.* **129**, (1899) 388; *C.-B.* **1899**, II, 580).

II. Tellur, Kalium und Sauerstoff. A. *Kaliumtellurite.* a) *Kaliumtellurit.* K_2TeO_3. — Schmilzt man TeO_2 mit K_2CO_3, so wird auf ein Mol. des ersteren ein Mol. CO_2 ausgetrieben. Zur Darstellung des Salzes erhitzt man ein Mol. TeO_2 mit ein Mol. K_2CO_3 langsam bis zum Schmelzen und

	Berechnet.	Norris u. Mommers. Gefunden.	
Te	37.27	37.26	37.11
$(CH_3)_2NH$	13.20	13.41	
Cl	46.77	46.71	46.79

γ) $3[(CH_3)_2NH_2]Cl,TeCl_4,2TeOCl_2$. — 3 Mol. $TeCl_4$ und 1 Mol. $(CH_3)_2NH_2.Cl$ werden in W. gelöst, das mit soviel HCl versetzt ist, daß die Lsg. klar bleibt. Nach langem Stehen scheiden sich blaß grünlichgelbe, harte prismatische Kristalle von γ) aus.

	Berechnet.	Norris u. Mommers. Gefunden.	
Te	40.52	40.63	40.52
Cl	41.41	41.94	41.79

III. *Verbindungen des Tellurtetrabromids.* Vgl. S. 904. — α) *Monomethylammoniumtellurbromid.* $(CH_3NH_3)_2TeBr_6$. — Beim Vermischen einer Lsg. von CH_3NH_2 in HBr mit einer Lsg. von TeO_2 in HBr fällt sofort ein roter Nd. von α), der abfiltriert und durch Umkristallisieren aus verd. HBr gereinigt wird. Ber. 71.50%; gef. 71.44% Br. Lenher (*J. Am. Chem. Soc.* **22**, (1900) 138).

β) *Dimethylammoniumtellurbromid.* $[(CH_3)_2NH_2]_2TeBr_6$. — Man löst die berechneten Mengen TeO_2 und Dimethylamin in wss. HBr und verdampft die Lsg. zur Kristallisation. — Wird durch viel W. zersetzt, ist aber aus wenig W. umkristallisierbar. Norris u. Mommers (*Am. Chem. J.* **23**, (1900) 493; *C.-B.* **1900**, II, 158).

	Berechnet.	Norris u. Mommers. Gefunden.	
Te	18.24	18.46	18.15
Br	68.59	68.84	68.41

γ) *Trimethylammoniumtellurbromid.* $[(CH_3)_3NH]TeBr_6$. — Rote orthorhombische Kristalle. Ber. 65.98%; gef. 65.51% Br. Lenher (*J. Am. Chem. Soc.* **22**, (1900) 139).

δ) *Monoäthylammoniumtellurbromid.* $(C_2H_5NH_3)_2TeBr_6$. — Rote, hexagonale Tafeln, spaltbar nach der Basis. Ber. 68.63%; gef. 68.58% Br. Lenher.

ε) *Anilintellurbromid.* $(C_6H_5NH_3)_2TeBr_6$. — Beim Vermischen einer Lsg. von TeO_2 in HBr mit einer Lsg. von Anilinbromhydrat, fällt ε) als roter Nd., der durch Umkristallisieren aus verd. HBr gereinigt wird. — Rote monokline Tafeln. Ber. 60.34%; gef. 60.82% Br. Lenher.

ζ) *Pyridintellurbromid.* $(C_5H_5NH)_2TeBr_6$. — Kleine schön rote Kristalle. Ber. 62.55%; gef. 63.15% Br. Lenher.

η) *Chinolintellurbromid.* $(C_9H_7NH)_2TeBr_6$. — Sehr kleine rote Kristalle. Ber. 55.32%; gef. 55.30% Br. Lenher.

ϑ) *Tellurdoppelbromide mit Alkaloiden (Chinin, Kokain, Brucin, Morphin).* — Vgl. bei Lenher u. Titus (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, (1903) 730; *C.-B.* **1903**, II, 671).

Tellur und Kalium.

I. Kaliumtelluride. a) *Kaliummonotellurid.* K_2Te. *Bildung und Darstellung.* — 1. Beim Erhitzen von Te mit K in einer Wasserstoffatmosphäre; dabei findet die Vereinigung unter starker Feuererscheinung statt. Davy. — 2. Beim Schmelzen von Te mit KOH, bzw. K_2CO_3, im letzteren Falle unter Entw. von CO_2, sowie beim Kochen von Te in sehr konz. KOH. Berzelius (vgl. auch S. 866). Hierbei bildet sich gleichzeitig Kaliumtellurit; fügt man Zn zur Kalilauge, so wird dies vermieden (s. unter 6)). — 3. Bei der Elektrolyse von geschmolzenem KOH oder von Kalilauge mit Benutzung von Te als Kathode; im letzteren Falle löst sich das Te mit roter Farbe zu

β) *Mit 5 Mol. H_2O.* — 1. Man verdampft eine Lsg. von einem Mol. H_6TeO_6 und einem Mol. K_2CO_3 zur Trockene. Berzelius. Nach E. B. Hutchins jr. (*J. Am. Chem. Soc.* 27, (1905) 1157; *C.-B.* 1905, II. 1219) kann B, β) auf diese Weise nicht erhalten werden, da Tellursäure nicht imstande ist, das Kohlendioxyd einer äquivalenten Menge K_2CO_3 vollständig zu ersetzen. Vgl. auch die Darst. von B, b). — 2. Uebersättigt man krist. H_6TeO_6 oder ihre konz. wss. Lsg. mit KOH, so scheidet sich das hierin schwer l. Kaliumtellurat als eine weiche Masse aus; erwärmt man, so löst sich diese, und beim Erkalten kristallisiert alsdann B, β) aus. Ist die Kalilauge verd., so erhält man erst auf Zusatz von A. eine Ausscheidung des Salzes und zwar bei wenig A. eine solche von öligen Tropfen, welche sich in ein Konglomerat von Nadeln verwandeln, bei mehr A. eine solche von Kristallkörnern. Man kristallisiert das Salz aus KOH-haltigem W. um. Berzelius. — 3. Man läßt eine Lsg., die durch doppelte Umsetzung von Ag_2TeO_4 und KBr in wenig warmem W. erhalten wurde, nach dem Filtrieren in CO_2-freier Luft langsam verdunsten. E. B. Hutchins jr. (*J. Am. Chem. Soc.* 27, (1905) 1157). — Büschelförmig vereinigte Prismen, Berzelius, des monoklinen Systems, Staudenmaier u. Muthmann. Enthält, bei gewöhnlicher Temperatur aus neutraler oder schwach alkal. Lsg. kristallisiert, 5 Mol. H_2O. Berzelius, Retgers (*Z. physik. Chem.* 8, (1891) 70), Staudenmaier. Auch eine Lsg., die auf 1 Mol. K_2TeO_4 2 Mol. freies KOH enthält, liefert bei langsamem Verdunsten B, β). Hutchins jr.

Weiche Kristalle, die unter schwachem Druck zerbröckeln. Hutchins jr. Ballt sich beim Erhitzen unter Abgabe des Kristallwassers zu einer weißen M. zusammen. Wird an der Luft feucht, ohne zu zerfließen, und verwandelt sich, indem es CO_2 anzieht, in ein Gemenge von $KHTeO_4$ (b) und K_2CO_3. Löst sich in W.; die Lsg. reagiert alkalisch, Berzelius, und greift Glas an. Hutchins. Verdunstet man diese bei mäßiger Wärme, so hinterbleibt das Salz als durchscheinende, gummiartige Masse. Starke Säuren fällen, in geringer Menge zur wss. Lsg. hinzugesetzt, $KHTeO_4$ (B, b), in einer Menge zugesetzt, daß die Fl. sauer reagiert, Monokaliumpyrotellurat (B, c); auf Zusatz von noch mehr Säure tritt wieder Lsg. ein. Ist unl. in Alkohol. Berzelius. — Gibt beim Erhitzen über 200° neben H_2O auch O ab und verwandelt sich in K_2TeO_3. Gutbier (*Z. anorg. Chem.* 31, (1902) 342). — Verhalten bei kathod. Polarisation, vgl. S. 888.

			Berzelius.
K_2O	94.4	26.19	76.25
TeO_3	176	48.83	
$5H_2O$	90	24.98	23.75
$K_2TeO_4,5H_2O$	360.4	100.00	100.00

Für $K_2TeO_4,5H_2O$:

	Gutbier. Ber.	Gutbier. Gefunden.		Hutchins (nach 3.) Ber.	Hutchins Gefunden I	Hutchins Gefunden II
K	21.75	22.08		21.76	[illegible]	[illegible]
Te	35.45	35.38		35.45	35.26	[illegible]
H_2O	25.01	25.40	25.28	25.01	[illegible]	[illegible]

II) Analyse eines Salzes, das beim Verdunsten einer Lsg. von K_2TeO_4, die 2 Mol. freies KOH enthielt, erhalten wurde. Hutchins.

γ) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Aus sehr konz. h. KOH (vgl. oben) kristallisiert ein wasserärmeres, stark doppelbrechendes Salz aus. Retgers (*Z. physik. Chem.* 10, (1892) 536). Besonders gut kristallisiert erhält man das Salz, wenn man H_6TeO_6 in kochender konz. KOH löst und die Lsg. in einer verschlossenen Flasche erhalten läßt. Gutbier (*Z. anorg. Chem.* 31, (1902) 344). Die Mutterlauge des Salzes liefert nach dem Verdünnen mit W. a, β). Hutchins. Berechnet für $K_2TeO_4,2H_2O$: 11,47 % H_2O; gef. 13.00 %, Gutbier, 11.[illegible] %, Hutchins.

b) *Monokaliumtellurat*, $KHTeO_4,1^1/_2H_2O$, bzw. *Kaliumpyrotellurat*, $K_2Te_2O_7$. — 1. Bei der Behandlung von H_6TeO_6 mit einer Lsg. von

K_2CO_3 bei gewöhnlicher Temperatur. — 2. Scheidet sich aus einer Lsg. von 2 Mol. H_6TeO_6 und 1 Mol. K_2CO_3 in wenig kochendem W. bei langsamem Erkalten als wolleartiger Nd. aus; die Mutterlauge liefert das Salz beim Verdunsten in kristallinischem Aussehen. — 3. Kristallisiert aus Lsgg. von B,a), die der Luft ausgesetzt werden, in harten Körnern aus. Berzelius. Beim Einleiten von CO_2 in eine konz. Lsg. von K_2TeO_4 fällt B,b) sofort als weißer Nd.; ein Ueberschuß von CO_2 schadet nicht; es entsteht kein saureres Salz. Hutchins (*J. Am. Chem. Soc.* 27, (1905) 1157). — 4. Man verdampft die wss. Lsg. von B,a) mit überschüssiger Essigsäure bei 100° völlig zur Trockene und entfernt mit A. das Kaliumacetat. — 5. Man schmilzt TeO_2 mit KNO_3, bis eine klare Fl. entstanden ist, zieht aus der erkalteten Schmelze KNO_2 und KNO_3 durch kochendes W. aus und löst das zurückbleibende Salz, das in reinem, nicht in KNO_3-haltigem W. l. ist, in einer neuen Menge kochenden W., aus welcher Lsg. es sich dann beim Erkalten wieder ausscheidet. Dem Salz ist um so mehr K_2TeO_3 beigemengt, je höher die Temperatur beim Schmelzen war. Bisweilen erhält man bei diesem Verfahren ein in kochendem W., Säuren und Alkalien unl. farbloses Salz, welches beim Erhitzen gelb wird, dann schmilzt und unter Entw. von O in Kaliumpyrotellurit übergeht.

Das beim Erkalten von h. Lsgg. kristallisierte Salz ist teils wollig, teils körnig. Beim Abdampfen der wss. Lsg. im Wasserbade erhält man es als weiße, an den Rändern gummiartige Masse. Wird beim Erhitzen unter Wasserverlust gelb und schmilzt noch unter der Glühhitze nach: $6KHTeO_4 = 2K_2TeO_4 + K_2Te_4O_{13} + 3H_2O$ zu einem Gemenge von Kaliumtellurat und Kaliumtetratellurat, wovon sich das erstere durch W. ausziehen läßt. Löst sich wenig in k., reichlicher in h. W. Die Lsg. reagiert alkal. und schmeckt metallisch und schwach alkalisch. Berzelius. Vgl. auch Hutchins (*J. Am. Chem. Soc.* 27, (1905) 1157).

			Berzelius.
K_2O	94.4	18.21	86.1
$2TeO_3$	352	67.90	
$4H_2O$	72	13.89	13.9
$2(KHTeO_4,1^1/_2H_2O)$	518.4	100.00	100.0

c) *Monokaliumpyrotellurat.* $KHTe_2O_7,1^1/_2H_2O$. Vgl. S. 880 u. 887. — 1. Kristallisiert aus einer Lsg. von 4 Mol. H_6TeO_6 und 1 Mol. K_2CO_3 in kochendem W. bei langsamer Abkühlung. — 2. Scheidet sich beim Versetzen einer wss. Lsg. von K_2TeO_4 (B,a) mit HNO_3 aus; man setzt davon so lange zu, als ein Nd. entsteht. — 3. Man schmilzt TeO_2 bei einer nur bis zur beginnenden Rotglut gehenden Hitze mit KNO_3 zusammen, löst die M. in W., versetzt die Fl. mit HNO_3 bis zur schwach sauren Rk. und läßt sie mit dem entstandenen Nd. einige Zeit in Berührung, worauf man diesen abfiltriert und mit (nicht zu viel) k. W. auswäscht. — Weißes, lockeres Pulver. Verliert schon bei mäßiger Hitze den größten Teil seines H_2O (7.5 %), den Rest (0.15 %) erst, wenn es in Tetratellurat B,e) verwandelt wird. Geht bei stärkerem Glühen im Pt-Tiegel unter Verlust von O in Tellurit über. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus W. enthält es etwas $KHTeO_4$ (B,b) beigemengt; in der Mutterlauge befindet sich freie Tellursäure. Sind im W. noch andere Salze gelöst, so tritt diese Zers. nicht ein. Verdampft man die Lsg. des nach 1) dargestellten Salzes im Wasserbade zur Trockene, und behandelt man den Rückstand mit W., so bleibt ein Teil des Salzes als weißes, in W. swl. Pulver zurück; so besitzt es zwar dieselbe Zusammensetzung, hält jedoch das W. fester gebunden und verliert es erst bei einer Temperatur, bei der es in e) übergeht. Berzelius.

			Berzelius.
K_2O	94.4	10.84	92.35
$4TeO_3$	704	80.88	
$4H_2O$	72	8.28	7.65
$2(KHTe_2O_7,1^1/_2H_2O)$	870.4	100.00	100.00

d) *Kaliumtritellurat.* $K_2O,3TeO_3,5H_2O$. — Wird erhalten, wenn man eine Lsg. von K_2CO_3 (1 Mol.) und H_6TeO_6 (3 oder 4 Mol.) verdampft. — Weißer körniger Nd., in h. W. viel leichter l. als in k.; die Lsg. reagiert alkalisch. HUTCHINS (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 1157).

	Berechnet für $K_2O,3TeO_3,5H_2O$.	HUTCHINS. Gefunden.
K	11.01	11.06
Te	53.83	54.02
H_2O	12.65	12.22

e) *Kaliumtetratellurat.* $K_2Te_4O_{13}$. — Vgl. S. 880 u. 887. — 1. Bildet sich beim Glühen von B, c). — 2. Glüht man TeO_2 sehr schwach mit $KClO_3$, wobei sich O und Cl verflüchtigen, und entzieht der Masse mittels W. KCl und $KClO_3$ nebst wenig gleichzeitig gebildetem B, b), so bleibt Tetratellurat zurück. — 3. Cl wirkt auf K_2TeO_3 bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, aber beim Erwärmen färbt sich die Masse unter Absorption von Cl dunkel; behandelt man die nach dem Erkalten gelbe Salzmasse mit W., so bleibt B, e) ungelöst. — 4. Bildet sich auch beim Erhitzen von H_6TeO_6 mit KNO_3 und KCl oder anderen K-Salzen nicht bis zum Glühen. — Gelbes Pulver, bei gewöhnlicher Temperatur in W., verd. Mineralsäuren und Kalilauge unl.; löst sich langsam in kochender HNO_3, rascher in schmelzendem KOH. BERZELIUS.

III. Tellur, Kalium und Schwefel. A. *Kaliumsulfotellurit.* K_2TeS_3. — Vgl. S. 892. — Man sättigt eine Lsg. von K_2TeO_3 mit H_2S und verdunstet im Vakuum. Blaßgelbe, vierseitige Prismen, leicht schmelzbar zu einer schwarzen Fl., welche beim Erkalten zu einer braungelben, in W. l. Masse erstarrt. Schwärzt sich an feuchter Luft infolge von Zers.; auch die verd. Lsg. zersetzt sich rasch an der Luft. BERZELIUS.

B. *Kaliumsulfotellurat.* — Bildung s. S. 893. — Undeutlich kristallinische, körnige M. von hellgelber Farbe. Die wss. Lsg. läßt sich ohne Zers. kochen. OPPENHEIM.

C. *Kaliumsulfat-Tellursulfat.* $KHSO_4,2TeO_2,SO_3,2H_2O$. — Man löst das Tellursulfat $2TeO_2,SO_3$ (s. S. 895) in verd. H_2SO_4 und fügt zu der h. Lsg. K_2SO_4. Beim Erkalten scheidet sich $KHSO_4$ in verfilzten Nadeln aus. Die Mutterlauge wird abgegossen und im Vakuum konzentriert; dabei scheidet sich zuerst noch etwas $KHSO_4$ aus, dann schöne glänzende Büschel der Verb., dem CdJ_2 gleichend. METZNER (*Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, (1898) 203).

	Berechnet für $(KHSO_4)(2TeO,SO_3),2H_2O$	METZNER. Gefunden.	
K	6.81	6.10	7.09
Te	44.7	44.28	44.4
SO_3	27.96	29.2	

IV. Tellur, Kalium und Halogene. A. *Tellurtetrafluorid-Kaliumfluorid.* $KFl,TeFl_4$. — Bildung s. S. 898. — Lange, farblose Nadeln. HÖGBOM (*Bull. soc. chim.* [2] **35**, (1881) 60; *J. B.* **1881**, 172).

		HÖGBOM.	
K	14.92	15.11	
Te	48.82	48.42	48.63
Fl	36.26	34.89	
$KFl,TeFl_4$	100.00		

B. *Kaliumdifluortellurat.* $K_2TeO_3Fl_2,3H_2O$. Vgl. S. 899. — Man fügt zu einer wss. Lsg. von 1 Mol. H_6TeO_6 2 Mol. KOH und dampft auf dem Wasserbade zur Trockene. Den Rückstand löst man in HFl von etwa 40 % auf und konzentriert dann bei sehr mäßiger Wärme fast bis zur Sirupdicke. Darauf wird soviel festes KOH hinzugefügt, daß die Lsg.

nicht mehr viel freie HFl enthält. Aus der beim Neutralisieren heiß gewordenen Fl. scheidet sich B) beim Erhalten als schweres weißes Pulver aus. Man fügt nun soviel W. hinzu, daß sich das Salz beim Erwärmen gerade wieder löst und läßt die Lsg. über Aetzkalk im Exsikkator verdunsten. — Sehr kleine farblose monokline Kristalle von oktaedrischem Habitus. An trockner Luft ziemlich beständig. Beim Erhitzen entweicht zuerst H_2O und wenig HFl, bei höherer Temperatur O und im Rückstande bleibt ein Gemenge von TeO_2 und KFl.

Löst sich ziemlich schwer in W. zu einer schwach saueren Fl.; beim Konzentrieren der Lsg. erhält man das Salz nicht wieder; auch aus HFl nicht umkristallisierbar. R. F. Weinland u. J. Alfa (*Z. anorg. Chem.* **21**, (1899) 60).

		Weinland u. Alfa.		
K	22.62	23.0	22.6	22.7
Te	36.91	36.6	37.1	36.3
Fl	10.99	11.5	11.8	
H_2O	15.62	15.6	15.5	
O	13.86	13.3 (Diff.)	13.0 (Diff.)	
$K_2TeO_3Fl_2,3H_2O$	100.00	100.0	100.0	

C. *Kaliumtellurchlorid.* K_2TeCl_6 bzw. $2KCl,TeCl_4$. — Vgl. S. 901. — Kristallisiert aus einer Lsg. von KCl in einer solchen von TeO_2 oder $TeCl_4$ (letztere dem KCl gegenüber im Ueberschuß) in HCl bei freiwilliger Verdunstung. Berzelius, Wheeler, Köthner (*Ann.* **319**, (1901) 34). Werden die für die Formel berechneten Mengen der Komponenten zusammengebracht, so scheidet sich zuerst KCl und dann das Doppelsalz, vermengt mit KCl, aus. Wheeler. — Hellgelbe Oktaeder, Wheeler, in trockener Luft beständig, in feuchter Luft zerfließlich. Berzelius, Wheeler. Wasser zersetzt unter Abscheidung von H_2TeO_3 und $TeOCl_2$. Berzelius, Wheeler. Löst sich leicht in verd. HCl; aus dieser Lsg. fällen konz. HCl und A. KCl. Wheeler (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 434).

		Wheeler.	Verhältnis.
K	18.79	17.37	0.44
Te	30.03	30.29	0.24
Cl	51.18	49.47	1.39
$2KCl,TeCl_4$	100.00	97.13	

Das bei dieser Analyse Fehlende schreibt Wheeler anhaftendem Wasser zu; da alle regulären Doppelsalze dieser Zus. frei von Kristallwasser sind, ist es wenig wahrscheinlich, daß dieses Salz wasserhaltig sei. Wheeler. — Rammelsberg (*Ber. Berl. Akad.* **1879**, 387) gibt für die Zus. des Doppelsalzes die Formel $8KCl,3TeCl_4$ an, doch ist es wegen der Neigung des KCl, gleichzeitig auszukristallisieren, wahrscheinlich, daß Rammelsberg ein Gemenge des Doppelsalzes mit KCl analysierte. Wheeler.

D. *Kaliumtellurbromid.* K_2TeBr_6 bzw. $2KBr,TeBr_4$. Vgl. S. 904. — *α) Wasserfrei.* — 1. Man fügt KCl zur wss. Lsg. von $TeBr_4$ und läßt kristallisieren, Berzelius; das so erhaltene Salz ist meist chlorhaltig. v. Hauer (*J. prakt. Chem.* **73**, (1858) 98). — 2. Man setzt zu einer konz. Lsg. von KBr gefälltes Te (in der für die Formel berechneten Menge) und allmählich soviel Br, daß sämtliches Te gelöst wird, die dunkelrote Fl. wird zur Vertreibung des überschüssigen Br erwärmt und zur Kristallisation konzentriert. v. Hauer. Wheeler fügt HBr zur Verhinderung der Ausscheidung von H_2TeO_3 hinzu. — Aus der in der Siedehitze gesättigten Lsg. scheidet sich das Salz beim Erkalten wasserfrei aus. Wheeler. — Dunkelrote Oktaeder mit Würfelflächen, Wheeler; isomorph mit Kaliumselenbromid. Muthmann (*Ber.* **26**, (1893) 1008). Vgl. hierüber S. 870.

β) Mit 2 Mol. H_2O. — Läßt man die, wie oben angegeben, dargestellten Lsgg. bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so erhält man das wasser-

haltige Salz. WHEELER. — v. HAUER schrieb dem Salz 3 Mol. H_2O zu; WHEELER fand jedoch, daß die Kristalle im Innern mechanisch W. einschließen, und daß hiervon befreites Salz nur 2 Mol. enthält. — Große, dunkelrote, undurchsichtige, lebhaft glänzende, oktaederähnliche Kristalle des rhombischen Systems. v. HAUER. Rhombisch (bisphenoidisch). GRAILICH u. LANG (*Anz. Wien. Akad.* 27, (1857) 18) beobachteten o{111} als Bipyramide ausgebildet, ferner klein: c{001}, e{012}, q{011}. a : b : c = 0.6857 : 1 : 0.9415. (111) : (Ī11) = *89°57'; (111) : (11Ī) = *61°58'; (011) : (0Ī1) = 86°33'. BAKER (*J. Chem. Soc.* 35, (1879) 712) beobachtete sphenoidisch ausgebildete Kristalle. o{111} groß. w{1Ī1}. a : b : c = 0.6711 : 1 : 0.9167. (111) : (1Ī1) = *56°51'; (111) : (11Ī) = *62°34'. Keine deutliche Spaltbarkeit. Optisch negativ, Achsenebene a{100}, s. a. GROTH (*Chem. Kryst.* I, 539). — Verwittert an trockener Luft oberflächlich und wird gelb, v. HAUER; überzieht sich mit einer hellroten Schicht, WHEELER. Verliert beim Erhitzen auf 120° das Kristallwasser ohne zu schmelzen; das entwässerte Salz ist orangerot. Bei starkem Erhitzen verflüchtigt sich $TeBr_4$. v. HAUER. Löst sich unzersetzt in wenig Wasser; verdünnt man die Lsg., so scheidet sich H_2TeO_3 aus. BERZELIUS, v. HAUER, WILLS (*Ann.* 202, (1880) 242). Läßt sich aus verd. HBr umkristallisieren. WHEELER. Alkohol wirkt zersetzend. BERZELIUS.

		WHEELER. Durch Erh. entwässert.	WHEELER. Aus heißer Lsg. krist.	v. HAUER. Durch Erh. entwässert.	WILLS. Durch Erh. entwässert.
K	11.44	11.52 bis 11.71	11.67 bis 11.70		
Te	18.30	18.29 bis 18.58	18.06		
Br	70.26	70.09 bis 70.25	69.40 bis 70.24	69.924	69.93 bis 70.07
K_2TeBr_6	100.00				

	Berechnet für		WHEELER.			v. HAUER.
K	10.87	10.61	10.90	11.07	10.73	10.34
Te	17.38	16.96	17.59	17.29	17.46	
Br	66.74	65.11	66.35	66.36	66.34	64.83
H_2O	5.01	7.32	5.33	5.53	5.73	7.32
	$K_2TeBr_6,2H_2O$ 100.00	$K_2TeBr_6,3H_2O$ 100.00				

E. *Kaliumtellurjodid.* $K_2TeJ_6,2H_2O$ bzw. $2KJ,TeJ_4,2H_2O$. Vgl. oben, S. 906. — Man neutralisiert eine Lsg. von TeJ_4 in konz. HJ genau mit KOH und läßt freiwillig verdunsten, BERZELIUS, oder man kocht TeJ_4 mit einer sehr konz. Lsg. von KJ in rauchender HJ, filtriert heiß und läßt erkalten. WHEELER. — Schwarze, stark metallisch glänzende, prismatische Kristalle, BERZELIUS, des monoklinen Systems, WHEELER; gepulvert grauschwarz. — Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.7047 : 1 : 0,5688; β = 120°53. Prismen, gebildet von c{001}, b{010}, q{031}; am Ende m{110}, o{11Ī}. (110) : (010) = *58°50'; (110) : (001) = *63°57'; (110) : (11Ī) = *60°42'; (001) : (11Ī) = 55°21'; (010) : (11Ī) = 61°42¾'. — Gibt beim Erhitzen auf 100° bis 115° sein Kristallwasser ab, ohne sich zu zersetzen; im entwässerten Salz gefunden: 78.78 % J; berechnet für K_2TeJ_6 : 78.70 % J. Verwittert oberflächlich an trockener Luft, wobei die Flächen matt schwarz werden. WHEELER. Ist leicht in W. mit brauner Farbe löslich; die Lsg. trübt sich bei der Verdünnung mit viel W. infolge von Zersetzung. BERZELIUS.

			WHEELER.	
K	7.81	8.41	8.70	8.39
Te	12.48	12.25	12.95	12.30
J	76.11	75.97		76.68
H_2O	3.60	3.57		
$K_2TeJ_6,2H_2O$	100.00	100.00		

F. *Kaliumtellurjodate.* a) *Kaliumtellurmonojodat.* $K_2O,J_2O_5,2TeO_3,6H_2O$. — Scheidet sich aus einer Lsg. der Komponenten (in der berechneten Menge) beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur in sehr guter Ausbeute aus. Es läßt sich unzersetzt aus W. umkristallisieren. Farblose, teils nadelförmige, teils flache Prismen. WEINLAND u. PRAUSE (*Z. anorg. Chem.* 28, (1901) 49). Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.6082 : 1 : 0.4707. Komb.

{110}, {100}, {010}. {011}, {031}, {111}; etwas nach der c-Achse verlängert. Spaltbar nach {001} deutlich. (110) : (1$\bar{1}$0) = 62°37'; (011) : (0$\bar{1}$1) = 50°25'; (111) : (1$\bar{1}$1) = *40°50'; (111) : (011) = *35°0'; (011) : (031) = 29°29'; (110) : (111) = 47°50'. Deutlich spaltbar nach (001). v. SUSTSCHINSKY (*Z. Kryst.* **35**, (1901) 276). — In k. W. zwl.; die Lsg. reagiert sauer. Verwittert über H_2SO_4 nicht, verliert den größten Teil des H_2O bei 100°, den Rest erst bei 250°; dabei wird es bräunlichgelb, löst sich aber noch in W. und liefert daraus wieder das ursprüngliche Salz.

Die Konstitution des Salzes entspricht vielleicht der Kormel:

```
     O      O
     ‖      ‖
KO—J—O—Te—OH
     |      ‖
     OH     O
```

WEINLAND u. PRAUSE.

		WEINLAND u. PRAUSE.	
K_2O	10.62	10.7	10.7
J_2O_5	37.61	37.61	37.62
TeO_3	39.59	40.2	40.5
H_2O	12.18	12.2	
$K_2O,J_2O_5,2TeO_3,6H_2O$	100.00	100.7	

b) *Kaliumtellurdijodat.* $K_2O,J_2O_5,TeO_3,3H_2O$. — Wird neben F, a) aus einer Lsg. von 2 Mol. HJO_3, 1 Mol. H_6TeO_6 und 2 Mol. KOH erhalten. Um es allein darzustellen, muß man die Menge des KOH auf 2.1 bis 2.2 Mol. steigern; die Lsg. muß noch ganz schwach sauer reagieren. Vergrößert man die Menge des KOH noch mehr, so erhält man pulverförmige Substanzen von fraglicher Einheitlichkeit. Auch aus Lsgg., bei welchen HJO_3, H_6TeO_6 und KOH in dem Verhältnis 3 : 1 : 3.2 stehen, erhält man gute Ausbeuten. WEINLAND u. PRAUSE. — Hexagonal rhombisch. a : c = 1 : 0.9994. Komb. {0001}, {10$\bar{1}$1}, {20$\bar{2}$1}, {04$\bar{4}$1}. v. SUSTSCHINSKY (*Z. Kryst.* **35**, (1901) 276). — Die wss. Lsg. reagiert gegen Lackmus schwach sauer. Bei der Umkristallisation aus W. erhält man beide Kaliumtellurjodate gleichzeitig. — Verliert das H_2O vollständig erst bei 250°. Konstitutionsformel:

```
     O      O     O
     ‖      ‖     ‖
KO—J—O—Te—O—J—OK
     |      ‖     |
     OH     O     OH
```

WEINLAND u. PRAUSE (*Z. anorg. Chem.* **28**, (1901) 53).

		WEINLAND u. PRAUSE.	
K_2O	14.33	14.9	14.4
J_2O_5	50.75	50.6	50.4
TeO_3	26.70	26.9	26.8
H_2O	8.22		
$K_2O,J_2O_5,TeO_3,3H_2O$	100.00		

V. Tellur, Kalium und Phosphor. *Kaliumtellurdiphosphat.* $1^1/_2K_2O,P_2O_5,TeO_3$. α) *Mit* $17^1/_2$ *Mol.* H_2O. — Wird am besten aus Lsgg. erhalten, welche die Komponenten in den der Formel entsprechenden Mengen enthalten. Sind die Lsg. zu verdünnt, so können sie im Vakuum über H_2SO_4 oder durch Erwärmen auf höchstens 40° konzentriert werden (bei höherer Temp. scheiden sich wl. saure Kaliumtellurate aus). Wird auch aus Lsgg. erhalten, welche H_3PO_4 und H_6TeO_6 in wesentlich anderen Verhältnissen enthalten, wenn nur H_3PO_4 und KOH in Mengen vorhanden sind, deren Verhältnis zueinander zwischen KH_2PO_4 und K_2HPO_4 liegt. — Farblose, glänzende, lange, zuweilen flache Nadeln, oder kürzere, ziemlich breite fächerförmig angeordnete Prismen. Verwittert bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft; bei + 4 bis 5° jedoch beständig. Im Vakuum über H_2SO_4 verliert das Salz nicht ganz $^3/_4$ des Gehaltes an H_2O; der Wassergehalt des Rückstandes entspricht ungefähr dem von β). Der Rest des H_2O entweicht erst bei 200°. — In W. sll.; die Lsg. reagiert sauer. W[...]SE.

		Weinland u. Prause.
K_2O	18.26	18.0—18.4
P_2O_5	18.34	18.0—18.4
TeO_3	22.68	22.7—23.3
H_2O	40.72	42.1
$1\frac{1}{2}K_2O,P_2O_5,TeO_3,17\frac{1}{2}H_2O$	100.00	

β) *Mit $4\frac{1}{2}$ Mol. H_2O.* — Scheidet sich aus den Lsgg. (s. unter α)) aus, wenn die H_3PO_4 stark vermehrt wird. Aus einer Lsg., die H_3PO_4, H_6TeO_6 und KOH im Verhältnis 4:1:5 enthält, scheidet es sich beim Stehen über H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temperatur aus. — Zu Drusen oder sternförmigen Rosetten vereinigte Kristalle von rhombischem Umriß. Verwittert nicht im Exsikkator und verliert auch bei 100° noch kein Wasser. Weinland u. Prause (*Z. anorg. Chem.* **28**, (1901) 55).

		Weinland u. Prause.	
K_2O	26.19	26.1	27.0
P_2O_5	26.30	26.3	26.1
TeO_3	32.51	33.0	32.7
H_2O	15.00		
$1\frac{1}{2}K_2O,P_2O_5,TeO_3,4\frac{1}{2}H_2O$.	100.00		

VI. Tellur, Kalium und Kohlenstoff. *Kaliumtelluryltartrat.* $K_2TeO(H_4C_4O_6)_2$. — Man löst äquimolekulare Mengen K_2TeO_3 und Weinsäure in W. und konzentriert die Lsg. bei gelinder Wärme: zuerst scheidet sich TeO_2, dann saures Kaliumtartrat aus. Das Filtrat von diesen Ndd. liefert einen weißen undurchsichtigen Nd., aus verfilzten kleinen Nadeln bestehend, der wieder in lauwarmem W. aufgelöst wird. Die Lsg. liefert beim Verdunsten auf dem Wasserbade oder besser im Vakuum ein amorphes weißes Pulver, das durch Umkristallisieren aus k. W. gereinigt und bei 100° getrocknet wird. — Wird anscheinend schon bei gewöhnlicher Temperatur durch W. sehr langsam zersetzt, rascher beim Kochen, unter Abscheidung von TeO_2. Klein (*Ann. Chim. Phys.* [6] **10**, (1887) 115).

		Berechnet.	Klein. Gefunden.	
K_2O	94	18.1	17.00	16.22 [1]
TeO_2	160	30.8	30.2	
8C	96	18.5	17.60	
8H	8	1.6	1.90	

[1]) War wiederholt umkristallisiert worden. Klein.

Tellur und Rubidium.

A. *Rubidiumtellurate.* a) *Normales Rubidiumtellurat.* $Rb_2TeO_4,3H_2O$. — Man neutralisiert H_6TeO_6 mit RbOH, setzt noch einen Ueberschuß von 25% RbOH hinzu und läßt die Lsg. im Vakuum über H_2SO_4 verdunsten. — Farblose Prismen, die durch Pyramiden begrenzt sind. L. in ca. 10 T. Wasser. Aus H_6TeO_6 und Rb_2CO_3 läßt sich das Salz nicht darstellen, da es durch CO_2 zersetzt wird. Norris u. Kingman (*Am. Chem. J.* **26**, (1901) 318; *C.-B.* **1901**, II, 1111).

	Berechnet.	Norris u. Kingman. Gefunden.
Te	35.29	34.74
H_2O	12.96	13.10

b) *Monorubidiumtellurat.* $RbHTeO_4,\frac{1}{2}H_2O$. — Man löst Rb_2CO_3 und H_6TeO_6 in den berechneten Mengen in Wasser. Wenn die Lsg. in der Hitze konzentriert wurde, scheidet sich ein amorphes Pulver aus, bei freiwilligem Verdunsten eine kristallinische Kruste. — Ist in ca. 20 T. k. W. l., leichter in h. Wasser. Ist nicht isomorph mit dem entsprechenden Selenat. Norris u. Kingman (*Am. Chem. J.* **26**, (1901) 318; *C.-B.* **1901**, II, 1111).

	Berechnet für $RbHTeO_4,{}^1/_2H_2O$.	Berechnet für $RbHTeO_4$.	NORRIS u. KINGMAN. Gefunden. I	II
Te		44.44	44.82	44.91
H_2O	3.16		3.73	3.49

I) amorphes Pulver, II) kristallinische Kruste. NORRIS u. KINGMAN.

B. *Rubidiumfluortellurat.* $Rb_2TeO_3Fl_2,3H_2O$. — Darst. wie beim analogen Kaliumsalz (s. S. 916). — Kleine farblose Kristalle vom Aussehen des Kaliumsalzes. Es ist in W. etwas leichter l. als jenes. Da die käuflichen Rb-Salze meist kaliumhaltig sind, scheidet sich bei der Darst. von B) zuerst das vom verunreinigenden K herrührende $K_2TeO_3Fl_2,3H_2O$ aus, und die erste Kristallisation gibt bei der Analyse für Te u. H_2O zu hohe, für das Alkali zu niedrige Werte. WEINLAND u. ALFA (*Z. anorg. Chem.* **21**, (1899) 62).

		WEINLAND u. ALFA.		
Rb	38.96	37.7	38.8	
Te	29.12	30.1	29.3	30.3
Fl	8.66	7.7	8.2	
H_2O	12.32	13.5	13.0	
O	10.94	10.0 (Diff.)	10.7 (Diff.)	
$Rb_2TeO_3Fl_2,3H_2O$	100.00	100.0	100.0	

C. *Rubidiumtellurchlorid.* Rb_2TeCl_6 bzw. $2RbCl,TeCl_4$. — Vgl. S. 901. — Man verdampft eine mit RbCl versetzte Lsg. von TeO_2 in HCl. — Gelbe luftbeständige Oktaeder. Wird von W. schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung von H_2TeO_3 und wenig $TeOCl_2$ zersetzt. WHEELER. Vgl. auch KÖTHNER (*Ann.* **319**, (1901) 34).

	Ber. von WHEELER.	WHEELER.		KÖTHNER.	
Rb	33.59	33.50	33.83		
Te	24.56	24.34			
Cl	41.85			41.43	41.50
Rb_2TeCl_6	100.00				

D. *Rubidiumtellurbromid.* Rb_2TeBr_6 bzw. $2RbBr,TeBr_4$. — Vgl. S. 904. — Man behandelt Tellur, das in einer Lsg. von RbBr in verd. HBr verteilt ist, mit Br und erwärmt die Fl. nach Lösung des Te, bis das überschüssige Br vertrieben ist. Ist die Lsg. konzentriert, so fällt das Salz als glänzend roter Nd. aus, ist sie verdünnt, so erhält man Kristalle. — Prächtig rote Oktaeder mit Würfelflächen. Ist luftbeständig. Dekrepitiert beim Erhitzen und schmilzt bei hoher Temperatur. Löst sich in ganz wenig h. W.; aus dieser Lsg. scheidet sich beim Erkalten TeO_2 kristallinisch aus (vgl. das Kaliumsalz, S. 917). WHEELER (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 435).

		WHEELER.
Rb	22.04	22.02
Te	16.11	
Br	61.85	62.07
Rb_2TeBr_6	100.00	

E. *Rubidiumtellurjodid.* Rb_2TeJ_6 bzw. $2KJ,TeJ_4$. — Vgl. S. 906. — Fällt beim Versetzen einer Lsg. von TeO_2 in HJ mit RbJ als schwarzer amorpher Nd. aus, der von der Reaktionsflüssigkeit beim Erwärmen in geringer Menge gelöst wird und sich beim Erkalten in Form von schwarzen, mkr. Oktaedern mit Würfelflächen ausscheidet. Ist luftbeständig. Wird langsam durch kaltes, rasch durch h. W. zersetzt unter Abscheidung von TeO_2 und Telluroxyjodid. Löst sich in geringer Menge in starken Alkohol. WHEELER.

		WHEELER.
Rb	16.17	16.83
Te	11.81	
J	72.02	72.07
Rb₂Te[illegible]	100.00	

F. *Rubidiu*[illegible] [illegible]$_2O,J_2O_5,2TeO_3,6H_2O$. — Wird am besten aus Lsgg. erh[illegible] [illegible]eO_6 (etwa 3 Mol.) enthalten, als

der Formel des Salzes entspricht. Aus Lsgg., in denen die Komponenten im Verhältnis der Formel enthalten sind, scheidet sich leicht $RbJO_3$ aus. — Nadelförmige Prismen. Weinland u. Prause (*Z. anorg. Chem.* 28, (1901) 51). — Rhombisch bipyramidal, isomorph mit dem analogen Kaliumsalz. a:b:c = 0.6283:1:0.4847. Komb. {110}, {011}; prismatisch nach c. Spaltbar wie das Kaliumsalz. (011):(0$\bar{1}$1) = *51°43'; (110):(011) = *76°35'; (110):(1$\bar{1}$0) = 64°17'. v. Sustschinsky (*Z. Kryst.* **35**, (1901) 276).

		Weinland u. Prause.
Rb_2O	19.06	19.3
J_2O_5	34.07	34.0
TeO_3	35.84	36.2
H_2O	11.03	
$Rb_2O,J_2O_5,2TeO_3,6H_2O$	100.00	

G. *Rubidiumtellurdiphosphat.* $1^1/_2Rb_2O,P_2O_5,TeO_3,4^1/_2H_2O$. — Schied sich aus einer Lsg. aus, welche auf 1 Mol. H_6TeO_6 4 Mol. H_3PO_4 und 6 Mol. RbOH enthielt. — Undeutliche, zu dichten Drusen vereinigte Kristalle. Verwittert nicht über H_2SO_4. Weinland u. Prause (*Z. anorg. Chem.* 28, (1901) 58).

		Weinland u. Prause.	
Rb_2O	41.28		41.4
P_2O_5	20.92	20.5	20.4
TeO_3	25.86	26.1	26.0
H_2O	11.94		
$1^1/_2Rb_2O,P_2O_5,TeO_3,4^1/_2H_2O$	100.00		

Tellur und Cäsium.

A. *Monocäsiumtellurat.* $CsHTeO_4,{}^1/_2H_2O$. — Beim Verdampfen einer Lsg. von 1 g Cs_2CO_3 und 1.5 g H_6TeO_6 und darauffolgendem Abkühlen, scheidet sich zuerst ein weißes amorphes Pulver ab, dann eine kristallinische Kruste, die aus sehr kleinen kubischen Kristallen zu bestehen scheint. — Ist weniger l. als das entsprechende Rubidiumsalz; 1 T. löst sich in 30 T. Wasser. Norris u. Kingman (*Am. Chem. J.* 26, (1901) 318; *C.-B.* **1901**, II, 1111).

	Berechnet für $CsHTeO_4,{}^1/_2H_2O$.	Berechnet für $CsHTeO_4$.	Norris u. Kingman. Gefunden.
Te		39.17	39.50
H_2O	3.96		4.19

B. *Cäsiumtellurchlorid.* Cs_2TeCl_6 bzw. $2CsCl,TeCl_4$. — Vgl. S. 901. — Wird durch Zusatz von CsCl auch zu sehr verd. Lsgg. von TeO_2 in HCl gefällt. Der Nd. löst sich beim Erwärmen in der Reaktionsflüssigkeit, und beim Erkalten scheidet sich das Doppelsalz in kleinen, gelben, stark glänzenden Oktaedern aus. Ist luftbeständig. Schmilzt oberhalb der Siedetemperatur der H_2SO_4. Läßt sich aus konz. Lsgg. von CsCl sowie $TeCl_4$ umkristallisieren. Verhält sich gegen W. wie das Rubidiumsalz. Wheeler.

		Wheeler.		
Cs	44.04	43.44	43.99	44.63
Te	20.69	20.65		21.41
Cl	35.27	35.93	35.14	
Cs_2TeCl_6	100.00	100.02		

C. *Cäsiumtellurbromid.* Cs_2TeBr_6 bzw. $2CsBr,TeBr_4$. — Vgl. S. 904. — Wird wie das Rb-Salz dargestellt. – Rote, glänzende, luftbeständige Oktaeder mit Würfelflächen. Schmilzt über dem Sdp. der H_2SO_4. Wird von W., auch in geringer Menge, bei gewöhnlicher Temperatur sogleich zersetzt (vgl. das Kalium- und Rubidiumsalz). Ein wasserhaltiges Salz (vgl. das Kaliumsalz S. 917) konnte nicht dargestellt werden. Wheeler.

			Wheeler.	
Cs	30.54	30.90	30.87	30.91
Te	14.35	14.29	13.60	14.03
Br	55.11	55.01		55.32
Cs_2TeBr_6	100.00	100.00		

D. *Cäsiumtellurjodid.* Cs_2TeJ_6 bzw. $2CsJ,TeJ_4$. — Vgl. S. 906. — Fällt beim Versetzen auch stark verd. Lsgg. von TeO_2 in HJ mit CsJ als schwarzer, amorpher Nd. aus. Da dieser weder in der Reaktionsflüssigkeit beim Erwärmen (vgl. das Rb-Salz), noch in HJ oder Lsgg. von CsJ l. ist, konnte das Salz nicht kristallisiert erhalten werden. Verliert an der Luft allmählich Jod. Schmilzt über der Siedetemperatur der H_2SO_4. Verhält sich gegen W. wie das Rubidiumsalz. Wheeler.

		Wheeler.
Cs	23.07	23.37
Te	10.84	10.52
J	66.09	65.17
Cs_2TeJ_6	100.00	100.06

Tellur und Lithium.

Weder beim Kochen von gepulvertem Te mit einer konz. Lsg. von LiOH, noch beim Schmelzen von Te mit LiOH findet die B. von *Lithiumtellurid* statt. Brinkmann (*Inaug.-Dissert. Erlangen* 1892).

A. *Lithiumtellurite.* a) *Normales Lithiumtellurit.* Li_2TeO_3. — Die durch Zusammenschmelzen von gleichen Molekülen TeO_2 und Li_2CO_3 erhaltene Schmelze kristallisiert bei langsamem Erkalten wie das Natriumsalz. Die wss. Lsg. trocknet über H_2SO_4 zu einer weißen erdigen Masse ein.

b) *Lithiumpyrotellurit.* $Li_2Te_2O_5$. — Ist leicht schmelzbar und erstarrt beim Erkalten kristallinisch. Wird von k. W. in A, a) und A, c) gespalten; aus der Lsg. in h. W. scheidet sich beim Erkalten ebenfalls A, c) aus.

c) *Monolithiumpyrotellurit.* $LiHTe_2O_5,xH_2O$. — Milchweiße Körner. Verhält sich beim Erhitzen und gegen W. wie das entsprechende Kalium- und Natriumsalz (s. S. 913 u. 924). Berzelius.

B. *Lithiumtellurate.* a) *Vierbasisches Lithiumtellurat.* Li_4TeO_5,xH_2O. — Wird erhalten, wenn man eine konz. Tellursäurelsg. mit LiOH übersättigt. Schwer lösl. und mit W. bis zu einem Gleichgewicht hydrolysierbar, ohne daß eine andere Kristallgattung auftritt. Mylius (*Ber.* **34**, (1901) 2209).

b) *Normales Lithiumtellurat,* Li_2TeO_4, und c) *Monolithiumtellurat,* $LiHTeO_4$. — Die wss. Lsg. von beiden gibt beim Verdunsten eine klare, gummiartige Masse, welche bei völligem Austrocknen milchweiß wird.

d) *Monolithiumpyrotellurat.* $LiHTe_2O_7,xH_2O$. — Geht wie das Kalium- und Natriumsalz beim Erhitzen auf 100° in ein weißes, in W. unl. Pulver über und verwandelt sich bei stärkerem Erhitzen unter Wasserverlust in *gelbes Lithiumtetratellurat.* Berzelius.

C. *Lithiumsulfotellurit.* — Vgl. S. 892. — Die Lsg. trocknet im Vakuum zu einer blaßgelben, amorphen Salzmasse ein, welche sich an der Luft sehr leicht zersetzt. Berzelius.

D. *Lithiumtelluryltartrat.* $Li_2TeO(H_4C_4O_6)_2,2LiH_5C_4O_6,2H_2O$. — Man behandelt eine Lsg. von Lithiumtellurit mit einer äquimolekularen Menge Weinsäure. Bei der Konzentration der Lsg. in der Hitze scheidet sich ein Salz in orthorhombischen, flachen, verfilzten Nadeln aus, das nach dem Trocknen eine weiße undurchsichtige M. bildet und wiederholt umkristallisiert werden kann. Klein (*Ann. Chim. Phys.* [6] **10**, (1887) 118).

		Berechnet.	Klein. Gefunden.	
$2Li_2O$	60	7.5	7.4	7
TeO_2	160	20.0	20.04	19.01
16C	192	24.04	24.8	
22H	22	2.74	2.9	

Tellur und Natrium.

A. *Natriumtelluride.* a) *Natriummonotellurid.* Na_2Te. — Verhält sich wie das Kaliumtellurid. DAVY. — Bildet sich leicht beim Erhitzen von Na_2TeO_3 im Wasserstoffstrom. OPPENHEIM. — Beim Einleiten von H_2Te in NaOH scheidet sich ein Teil des entstandenen Na_2Te als eine weiße flockige Masse ab. ERNYEI (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 313).

b) *Natriumtritellurid.* Na_2Te_3. — Bildung und Eigenschaften wie beim K_2Te_3. HUGOT (*Compt. rend.* **129**, (1899) 388; *C.-B.* **1899**, II, 580).

B. *Natriumtellurite.* a) *Normales Natriumtellurit.* Na_2TeO_3 *wasserfrei und mit* 5 *Mol.* H_2O. — Eine bei starker Glühhitze erhaltene Schmelze von 1 Mol. TeO_2 mit 1 Mol. Na_2CO_3 erstarrt beim Erkalten zu einer aus großen, regelmäßigen Kristallen bestehenden Masse. BERZELIUS. Die Kristalle bilden rhombische Prismen von 113 bis 114°. RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1875**, 382). Löst sich langsam, aber vollständig in k. W., rascher in h., und kristallisiert beim Erkalten der letzteren Lsg. nicht wieder aus; auf Zusatz von A. scheidet sich ein Sirup aus, welcher nach einiger Zeit große Kristalle eines wasserhaltigen Salzes liefert. Läßt man die Lsg. im Vakuum über H_2SO_4 verdunsten, so hinterbleibt eine weiße, erdige Masse. BERZELIUS. Aus der wss. Lsg. kristallisiert das Salz beim Verdunsten mit 5 Mol. H_2O in mangelhaft ausgebildeten, rhombischen Prismen von 107°; das Kristallwasser verflüchtigt sich bei 120°. RAMMELSBERG. Verhalten bei kathodischer Polarisation, vgl. S. 879.

			RAMMELSBERG.
2Na	46	20.72	22.5
Te	128	57.66	57.0
3O	48	21.62	
Na_2TeO_3	222	100.00	

			RAMMELSBERG.	
2Na	46	14.74	14.87	14.4
Te	128	41.03	42.75	42.37
3O	48	15.39		
$5H_2O$	90	28.84	29.18	
$Na_2TeO_3,5H_2O$	312	100.00		

b) *Natriumpyrotellurit.* $Na_2Te_2O_5$. — Man schmilzt 2 Mol. TeO_2 mit 1 Mol. Na_2CO_3 zusammen. Leicht schmelzbar, beim Erkalten kristallisierend, aber weniger deutlich als B, a). Wird von W. wie das Kaliumsalz (S. 913) zersetzt. BERZELIUS.

c) *Natriumtritellurit.* $Na_2Te_3O_7,5H_2O$. — Bleibt bei der Behandlung von a) mit h. W. als weißes kristallinisches Pulver zurück. Verliert bei 120° die Hälfte des H_2O, den Rest beim Erhitzen bis zum Schmelzen, wobei eine braune Fl. entsteht, welche zu einer durchsichtigen gelben Masse erstarrt. RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1875**, 382).

			RAMMELSBERG.
2Na	46	7.28	7.42
3Te	384	60.76	60.55
7O	112	17.72	
$5H_2O$	90	14.24	14.77
$Na_2Te_3O_7,5H_2O$	632	100.00	

d) *Mononatriumpyrotellurit.* $NaHTe_2O_5,2H_2O$. — 1. Scheidet sich aus der kochend heißen wss. Lsg. von B, b) bei langsamem Erkalten in perlglänzenden Schüppchen und dünnen sechsseitigen Täfelchen aus. Verhält sich wie das Kaliumsalz (S. 913). BERZELIUS. RAMMELSBERG. — 2. Bildet sich unter Umständen statt B, c) bei der Einwirkung von kochendem W. auf B, a). Kleine, sechsseitige Blättchen. Verliert beim Liegen an der Luft die Hälfte des Wassergehaltes. RAMMELSBERG.

			BERZELIUS.
Na_2O	62.4	7.88	8.32
$4TeO_2$	640	80.77	80.46
$5H_2O$	90	11.35	11.22
$Na_2O,4TeO_2,5H_2O$	792.4	100.00	100.00

			Rammelsberg. Nach 1)	An der Luft verwittert.			Rammelsberg.
2Na	46	5.94	5.6	4Na	92	6.16	6.36
4Te	512	66.15	68.4	8Te	1024	68.54	68.02
9O	144	18.61		18O	288	19.27	
$5H_2O$	90	9.30	10.17	$5H_2O$	90	6.03	
$Na_2Te_4O_9,5H_2O$	792	100.00		$2Na_2Te_4O_9,5H_2O$	1494	100.00	

e) *Natriumhexatellurit.* $Na_2Te_6O_{13},8H_2O$. — Wird durch Versetzen einer Lsg. von B,a) mit soviel HNO_3, daß die Fl. nicht sauer reagiert, gefällt. Es wird mit k. W. gewaschen und an der Luft getrocknet. Verliert das H_2O vollständig erst beim Erhitzen bis zum Schmelzen. Rammelsberg (*Ber. Berl. Akad.* **1875**, 382).

			Rammelsberg.	
2Na	46	3.95	3.64	3.51
6Te	768	65.88	67.02	
13O	208	17.82		
$8H_2O$	144	12.35	11.08	
$Na_2Te_6O_{13},8H_2O$	1166	100.00		

C. *Natriumtellurate.* — Beim Schmelzen von TeO_2 mit $NaNO_3$ bilden sich den beim Schmelzen mit KNO_3 entstehenden Kaliumtelluraten (s. S. 915) entsprechende Natriumtellurate. Berzelius.

a) *Vierbasisches Natriumtellurat.* $Na_4TeO_5,8H_2O$. — Wird erhalten, wenn man starke Tellursäurelsgg. mit konz. NaOH übersättigt. — Haarfeine, verfilzte Nadeln. Kann mit A. gewaschen werden. In W. sll.; die Hydrolyse führt aber bald zur Abscheidung des normalen Salzes $Na_2TeO_4.2H_2O$, während freies NaOH in Lsg. bleibt. F. Mylius (*Ber.* **34**, (1901) 2208).

b) *Normales Natriumtellurat.* Na_2TeO_4. α) *Mit 2 Mol. H_2O.* — 1. Scheidet sich aus der Lsg. von H_6TeO_6 in überschüssiger, warmer NaOH teils beim Erkalten, teils auf Zusatz von A. in Form von Körnern oder als Kristallrinde aus. — 2. Bleibt beim Verdampfen der Lsg. von 1 Mol. H_6TeO_6 und 1 Mol. Na_2CO_3 im Wasserbad bis zur Trockene zurück. — Verliert das Kristallwasser vollständig erst in der Nähe der Glühhitze. Löst sich schwierig in k. und h. W. und scheidet sich beim Erkalten der letzteren Lsg. nicht wieder aus; auf Zusatz überschüssiger NaOH findet Auskristallisierung in Körnern statt. Verdampft man die wss. Lsg. im Wasserbade, so erhält man zuerst eine weiche gummiartige, in W. ll., hierauf nach völligem Austrocknen wieder eine schwer l. Masse. Berzelius. — Bildet doppelbrechende sechsseitige Tafeln und ist bei 18° in ca. 130, bei 100° in ca. 50 T. Wasser l.; die Lsg. zeigt alkalische Rk. und wird durch CO_2 zersetzt. Mylius (*Ber.* **34**, (1901) 2208). — Das durch Erhitzen (nicht bis zum Glühen) entwässerte Salz ist auch in der Hitze weiß und löst sich in verd. HNO_3 beim Erwärmen, ist aber unl. in k. und h. Wasser. Berzelius. Siehe noch: R. Funk (*Ber.* **33**, (1900) 3696); A. Gutbier (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 340).

			Berzelius.
Na_2O	62.4	22.74	86.9
TeO_3	176	64.14	
$2H_2O$	36	13.12	13.1
$Na_2TeO_4,2H_2O$	274.4	100.00	100.0

Ber. für $Na_2TeO_4,2H_2O$: 46.62 % Te; gef. 46.37 %. Gutbier.

β) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Wenn man Tellursäurelsgg. von ca. 30 % mit NaOH sättigt, so erhält man ein prismatisches Salz von der Zus. $Na_2TeO_4,4H_2O$, welches man mit dem Tetrahydrat des Na_2CrO_4 vergleichen kann. In W. leichter l. als C, b, α); löst sich bei 18° in ca. 70, bei 50° in

ca. 40 Teilen W. Geht in Berührung mit Wasser bei Zimmertemperatur im Laufe mehrerer Wochen, bei 60° nach wenigen Stunden in C, b, α) über. MYLIUS (*Ber.* 34, (1901) 2208).

Vermutlich gibt es noch leichter lösliche Hydrate mit höherem Wassergehalt. Ein dem Glaubersalz entsprechendes Dekahydrat scheint nicht zu bestehen. MYLIUS. FUNK (*Ber.* 33, (1900) 3696).

c) *Mononatriumtellurat.* $NaHTeO_4,1^1/_2H_2O$. — 1. Fügt man zu einer in der Siedehitze bereiteten Lsg. von Tellursäure in einer Lsg. von Na_2CO_3 nach dem Erkalten soviel Essigsäure hinzu, daß das sich zunächst ausscheidende Salz C, c) wieder gelöst wird, und verdampft man die Lsg. im Wasserbade zur Trockene unter Erwärmung bis zu völliger Vertreibung der Essigsäure, so erhält man ein Gemenge von Mononatriumtellurat und $CH_3.CO_2Na$, welch letzteres sich durch 85%igen A. entfernen läßt. So dargestellt enthält das Salz $1^1/_2$ Mol. Kristallwasser. Ber. 14.83%; gef. (Gesamtwasser) 14% H_2O. — Weißes, langsam aber vollkommen in W. l. Pulver. Wird beim Erhitzen bis zur Entwässerung gelb und zerfällt dabei in Na_2TeO_4 und Tetratellurat (C, e), von denen das erstere sich durch anhaltendes Waschen mit W. ausziehen läßt. — 2. Dasselbe Salz erhält man durch Auflösen von 2 Mol. H_6TeO_6 und 1 Mol. Na_2CO_3 in Wasser; fügt man zu dieser Lsg. noch 1 Mol. Na_2CO_3, so scheidet sich beim Verdunsten nicht C, b), sondern C, c) in klaren sirupartigen Tropfen aus. BERZELIUS.

d) *Mononatriumpyrotellurat.* $NaHTe_2O_7$. — Vgl. S. 880 u. 887. — Die Lsg. von 4 Mol. H_6TeO_6 und 1 Mol. Na_2CO_3 in W. trocknet bei freiwilliger Verdunstung zu einer klaren, gummiartigen M. ein, welche bei mäßiger Wärme milchweiß wird. Die letztere löst sich langsam in k. W. unter Zurücklassung eines weißen Pulvers, welches eine in W. unl. Modifikation des Salzes darstellt (vgl. das Kaliumsalz, S. 915). BERZELIUS.

e) *Natriumtetratellurat.* $Na_2Te_4O_{13}$. — Vgl. S. 880 u. 887. — Das Salz C, d) in seiner wasserlöslichen Form sowohl, als in seiner unlöslichen geht beim Erhitzen unter Wasserverlust in gelbes unl. Tetratellurat über. BERZELIUS.

D. *Natriumsulfotellurit.* Na_6TeS_5. — Vgl. S. 892. — Man sättigt eine Lsg. von Na_2TeO_3 mit H_2S, filtriert von dem hierbei sich ausscheidenden Tellurdisulfid ab, und läßt das Filtrat im Vakuum verdunsten. Es bleibt eine blaßgelbe, nicht kristallinische M. zurück, welche sich an der Luft zersetzt. Sie liefert auf 22 T. TeS_2 40.5 T. NaCl, woraus das Verhältnis Te : Na = 1 : 6.04 hervorgeht. BERZELIUS. — Beim Einleiten von H_2S in eine alkal. Lsg. von Natriumtellurat erhielten GUTBIER u. FLURY (*Z. anorg. Chem.* 32, (1902) 272) ein Salz von der Zus. $Na_2TeS_3,2H_2S$ (ber. für $Na_2TeS_3,2H_2S$ 37.74% Te, 47.43% S; gef. 37.53% Te, 47.45% S); es ist aber nicht sicher, ob das untersuchte Prod. einheitlich war.

E. *Natriumsulfotellurat.* Na_2TeS_4. — Vgl. S. 893. — Man leitet H_2S in eine Lsg. von Na_2TeO_4, bringt das sich hierbei ausscheidende TeS_2 durch Zusatz von NaOH wieder in Lsg., und sättigt schließlich vollständig mit H_2S. Beim Konzentrieren der Lsg. erhält man das Salz in schwefelgelben, nadelförmigen Kristallen. OPPENHEIM.

F. *Natriumfluorid-Tellurfluorid.* — Vgl. S. 898. — Undeutliche Kristalle, in sehr wenig kochendem W. l., durch k. W. Zersetzung erleidend. BERZELIUS. — Ein Natriumfluortellurat wurde nicht erhalten (vgl. S. 899). WEINLAND u. ALFA.

G. *Tellurnatriumjodid.* — Vgl. S. 906. — Kristallisiert schwierig beim Abdampfen der wss. Lsg. Die Kristalle sind wasserhaltig, braun, nicht metallglänzend, hygroskopisch und sehr leicht in W. und A. löslich. BERZELIUS.

H. *Natriumtellurmonophosphat.* $2Na_2O,P_2O_5,2TeO_3,9H_2O$. — Wird am [b]esten erhalten, wenn man eine Lsg. von 2 Mol. H_3PO_4, 1 Mol. H_6TeO_6 [un]d 2 Mol NaOH langsam über H_2SO_4 verdunsten läßt. Erst wenn sie ziem[lic]h konz. geworden ist, scheidet sich das Salz aus; die letzten sehr dicken Laugen liefern

das Salz gemengt mit H_6TeO_6. Da man das Salz nicht umkristallisieren kann, so befreit man es durch Abwaschen mit wenig W. und Abdrücken auf Filtrierpapier von der Mutterlauge. — Kleine, glitzernde, sehr gut ausgebildete, sechsseitige, ungleiche Doppelpyramiden. WEINLAND u. PRAUSE (*Z. anorg. Chem.* **28**, (1901) 58). — Hexagonal hemimorph. a : c = 1 : 1.3646. Sehr kleine Kristalle mit den Formen: {0001}, {10$\bar{1}$1}, {20$\bar{2}$1}, {10$\bar{1}$6}, {11$\bar{2}$2}. Oben: {0001} und klein {10$\bar{1}$1} u. {20$\bar{2}$1}, unten die beiden letzteren Formen groß. STEPHANOWITSCH. — Verwittert nicht über H_2SO_4. In k. W. zwl.; die Lsg. reagiert gegen Lackmus fast neutral, jedenfalls nicht alkalisch. WEINLAND u. PRAUSE.

		WEINLAND u. PRAUSE.
Na_2O	15.94	15.9 bis 16.5
P_2O_5	18.21	18.2 bis 18.7
TeO_3	45.05	44.0 bis 45.0
H_2O	20.80	
$2Na_2O,P_2O_5,2TeO_3,9H_2O$	100.00	

J. *Natriumtelluryltartrat.* $Na_2TeO(H_4C_4O_6)_2,2H_2O$. — Dargestellt wie das entsprechende Kaliumsalz (s. S. 920). — Weiße voluminöse Masse, die aus winzigen orthorhombischen Kristallen besteht. Beim Trocknen an der Luft bei 100° verwandelt sie sich in ein Haufwerk von kleinen Prismen. Wird durch W., besonders beim Kochen, in H_2TeO_3 und saures Natriumtartrat zersetzt. KLEIN (*Ann. Chim. Phys.* [6] **10**, (1887) 116).

Bei 100°.		Berechnet.	KLEIN. Gefunden.	
Na_2O	62	11.88	12.2	
TeO_2	160	30.65	30.0	30.93
8C	96	18.38	17.7	
12H	12	2.29	2.1	

Mit Phosphorsalz (oder Borax) geschmolzen liefert TeO_2 auf Platin ein wasserhelles Glas, welches auf Kohle, infolge von Reduktion zu Te, grau und trübe wird. BERZELIUS.

Tellur und Baryum.

A. *Baryumtellurid.* — Bildet sich beim Erhitzen von Baryumtellurit mit Kohle in einem Strom von H. Wird von angesäuertem W. unter Entw. von TeH_2 zersetzt. Ist das Tellurid zusammengebacken, so verläuft diese Rk. sehr träge, ist es gepulvert, so ist die Einw. eine sehr heftige. BERTHELOT u. FABRE (*Ann. Chim. Phys.* [6] **14**, (1888) 104).

B. *Baryumtellurite.* a) *Baryumtellurit.* $BaTeO_3$. — Man schmilzt 1 Mol. TeO_2 mit 1 Mol. $BaCO_3$ zusammen; die dabei unter Austreibung des gesamten CO_2 entstehende gelbe Fl. erstarrt beim Erkalten zu einer farblosen Kristallmasse. — 2. Durch Fällung erhält man das Salz wasserhaltig in Form eines voluminösen Nd. BERZELIUS. Vgl. RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1875**, 386). — Das wasserhaltige und das wasserfreie Salz lösen sich sehr wenig in W. Die Lsg. regiert alkalisch; sie zersetzt sich an der Luft unter Abscheidung von Salz b) und $BaCO_3$. BERZELIUS.

b) *Monobaryumpyrotellurit*, $Ba(HTe_2O_5)_2$, bzw. *Baryumtetratellurit*, $BaTe_4O_9$. — 1. Vier Mol. TeO_2 lassen sich mit 1 Mol. $BaCO_3$ bei schwacher Glühhitze zusammenschmelzen; die Schmelze erstarrt zu einem wasserhellen Glas. — 2. Aus einer wss. Lsg. von B, a) wird durch Zusatz von sehr verd. HNO_3 ein voluminöser Nd. gefällt, welcher sich in überschüssiger warmer HNO_3 löst; aus dieser Lsg. scheidet sich beim Abdampfen erst dann TeO_2 aus, wenn die HNO_3 zu verdampfen beginnt. BERZELIUS.

C. *Baryumtellurate.* a) *Baryumtellurat.* $BaTeO_4,3H_2O$. — Man fällt

eine Lsg. von $BaCl_2$ mit Na_2TeO_4; der zuerst voluminöse Nd. verwandelt sich bald in ein schweres weißes Pulver. Verliert sein Kristallwasser erst beim Erhitzen über 200°. BERZELIUS. Spez. Gew. des wasserfreien 4.55 bei 10.5°, 4.53 bei 10°, 4.48 bei 16°, des bei 200° getrockneten etwa 4.2. CLARKE (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **14**, (1877) 286; *J. B.* **1877**, 45). Löst sich sehr wenig in k., etwas mehr in sd. W.; beim Verdunsten der Lsg. bleibt das Salz als weiße Erde zurück. Wird von NH_3 nicht zersetzt. Löst sich leicht in HCl und HNO_3. BERZELIUS.

			BERZELIUS.
BaO	153.2	39.98	39.82
TeO_3	176	45.93	45.85
$3H_2O$	54	14.09	14.33
$BaTeO_4,3H_2O$	383.2	100.00	100.00

b) *Monobaryumtellurat.* $Ba(HTeO_4)_2,2H_2O$. — Aus einer Lsg. von $BaCl_2$ wird durch Mononatriumtellurat ein voluminöser Nd. gefällt, der das Salz mit 2 Mol. H_2O vorstellt; gefunden: Gesamtwasser 10 %; berechnet: 9.67 %. — Wird durch W. in ein l. saures Salz und in das unl. Salz C, a) gespalten. BERZELIUS.

c) *Monobaryumpyrotellurat.* $Ba(HTe_2O_7)_2,xH_2O$. — Wird durch Fällung der Lsg. eines Baryumsalzes mit Mononatriumpyrotellurat erhalten. Voluminöser Nd., leichter in W. l. als C, a) und C, b). Wird beim Erhitzen gelb, aber beim Erkalten wieder weiß. Löst sich in Essigsäure. BERZELIUS.

D. *Baryumsulfotellurit.* — Vgl. S. 892. — Man kocht BaS mit Tellursulfid in W. und läßt das Filtrat im Vakuum verdunsten. — Große, durchsichtige, blaßgelbe, glatte, vierseitige Prismen. Ist ziemlich luftbeständig. Löst sich sehr langsam in Wasser. BERZELIUS.

E. *Baryumfluorid-Tellurtetrafluorid.* $BaFl_2,2TeFl_4,H_2O$. — Darstellung s. oben S. 898. — Unregelmäßige Lamellen. HÖGBOM.

	Berechnet.	HÖGBOM. Gefunden.
Ba	22.28	22.16
Te	42.88	42.22
H_2O	3.02	3.47

Tellur und Strontium.

A. *Strontiumtellurite.* — Verhalten sich wie die Baryumsalze.

B. *Strontiumtellurat.* — Wird durch Fällung als weißer flockiger Nd. erhalten, der nicht pulverförmig wird (vgl. das Baryumsalz). Löst sich in viel Wasser.

C. *Strontiumsulfotellurit.* — Wird wie das Baryumsalz dargestellt. — Blaßgelbe, ziemlich unbeständige, in W. vollständig l. Masse. BERZELIUS.

Tellur und Calcium.

A. *Calciumtellurid.* — Verhält sich wie Baryumtellurid. BERTHELOT u. FABRE.

B. *Calciumtellurite.* a) *Calciumtellurit.* $CaTeO_3$. — 1. Durch Glühen von 1 Mol. TeO_2 mit 1 Mol. CaO erhält man eine weiße, bei der Schmelztemperatur des Ag noch nicht schmelzende Masse. — 2. Durch Fällung erhalten, weiße Flocken, schwer in kaltem, leicht in h. W. l., bei dessen Verdunstung das Salz als weiße Erde zurückbleibt.

b) *Calciumpyrotellurit.* $CaTe_2O_5$. — Schmilzt erst nahe der Weißglühhitze und erstarrt beim Erkalten zu einer durchsichtigen, aus glimmerartigen, trennbaren Schüppchen bestehenden Masse.

c) *Calciumtetratellurit.* $CaTe_4O_9$. — Schmilzt etwas leichter als B, b)

unter Verflüchtigung von etwas TeO_2 und erstarrt ebenfalls glimmerähnlich. BERZELIUS.

C. *Calciumtellurat.* $CaTeO_4$. — Durch Fällung erhalten; weißer flockiger Nd. Beim Verdunsten seiner Lsg. in h. W. bleibt das Salz als weißes Pulver zurück. BERZELIUS.

D. *Calciumsulfotellurit.* — Gelbe, nicht kristallinische, wasserlösliche Masse. Zersetzt sich rasch an der Luft. BERZELIUS.

Tellur und Magnesium.

A. *Magnesiumtellurid.* — Bildet sich beim Erhitzen von Mg im Tellurdampf in einer Atmosphäre von Wasserstoff. Erhitzt man ein Gemenge von Te mit Mg bis zu dunkler Rotglut, so ist die Rk. sehr heftig, zuweilen findet eine Explosion statt. — Weißer, flockiger Körper. Bräunt sich an die Luft gebracht beinahe plötzlich. Löst sich in W. unter Erzeugung eines eigentümlichen Geräuschs; ist das W. auch nur in geringem Grade sauerstoffhaltig, so ist die Lsg. dunkelpurpurrot; ist es mit N beladen, so ist sie farblos. Gibt mit angesäuertem W. einen regelmäßigen Strom von H_2Te (s. S. 872). BERTHELOT u. FABRE (*Ann. Chim. Phys.* [6] **14**, (1888) 113).

B. *Magnesiumtellurit.* — Fällt beim Vermischen von konz. Lsgg. von Na_2TeO_3 und einem Mg-Salz nieder. Ist viel weniger schwer in W. l. als Baryum-, Strontium- und Calciumtellurit. Aus der an der Luft stehenden Lsg. scheidet sich ein Gemenge von *Magnesiumpyrotellurit* und Magnesiumkarbonat in weißen Flocken aus. BERZELIUS.

C. *Magnesiumtellurate.* a) *Magnesiumtellurat.* — Man mischt konz. Lsgg. von Na_2TeO_4 und einem Mg-Salz. — Weiße Flocken, leichter in W. l. als die Tellurate der Erdalkalimetalle.

b) *Monomagnesiumtellurat.* — Man fällt eine konz. Lsg. eines Mg-Salzes mit $NaHTeO_4$. Ist leichter in W. l. als a). BERZELIUS.

D. *Magnesiumsulfotellurit.* — Man fügt zu einer Lsg. des Baryumsalzes $MgSO_4$ und verdunstet das Filtrat im Vakuum. — Blaßgelbe kristallinische Masse, in W. und (ziemlich leicht) in A. löslich. BERZELIUS.

E. *Ammoniummagnesiumtellurit.* — Wird aus wss. Lsgg. von Alkalimetalltelluriten durch ein Mg-Salz und NH_3 bei Gegenwart von NH_4Cl als amorpher, weißer Nd. gefällt. HILGER (*Z. anal. Chem.* **13**, (1874) 132). — Vgl. auch unter „Reinigung des Rohtellurs" 6), HEBERLEIN (S. 859).

Tellur und Beryllium.

A. *Berylliumtellurid.* — Beide Elemente vereinigen sich beim Erwärmen ohne Feuererscheinung unter B. eines grauen Pulvers, welches nach H_2Te riecht und von W. unter heftiger Entwicklung dieses Gases zersetzt wird. WÖHLER.

B. und C. *Berylliumtellurit und -tellurat.* — Verhalten sich wie die entsprechenden Yttriumsalze. BERZELIUS.

Tellur und Aluminium.

A. *Aluminiumtellurid.* Al_2Te_3. — Beim Erhitzen eines Gemenges beider Elemente in Pulverform erfolgt die Vereinigung unter Feuererscheinung und mit solcher Heftigkeit, daß die Masse zur Röhre hinausgeschleudert

wird; man wendet deshalb das Te in kleinen Stücken an. Wöhler (*Pogg.* **11**, (1827) 161). — Beim Zusammenschmelzen von Te mit wechselnden Mengen Al bildet sich ein der Formel Al_2Te_3 entsprechendes Tellurid. Whitehead (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, (1895) 849; *C.-B.* **1896**, I, 86). — Nach de Forcrand u. Fonzes-Diacon (*Compt. rend.* **134**, (1902) 1209) mischt man die berechneten Mengen Al und Te innig zusammen und entzündet das Gemisch in einem Tiegel mit Hilfe eines Stückchens Magnesiumband. Die Rk. geht sehr heftig vor sich. — Schwarze, metallglänzende zusammengesinterte, spröde Masse, Wöhler, Körper von metallischem Aussehen und grauem glänzenden Bruch, de Forcrand u. Fonzes-Diacon, schokoladebraunes Pulver, Whitehead. — Riecht nach H_2Te und wird von W. unter stürmischer Entwicklung dieses Gases zersetzt. Wöhler. Erzeugt auf Papier schwarze Flecken von Te. de Forcrand u. Fonzes-Diacon.

B. *Aluminiumtellurit.* — Weißer flockiger Nd., im Ueberschuß des Aluminiumsalzes unlöslich. Berzelius.

C. *Aluminiumtellurat.* — Weißer, voluminöser Nd., im Ueberschuß des Aluminiumsalzes löslich, Berzelius, beim Erwärmen sich wieder ausscheidend. Oppenheim. Ist unl. in Lsgg. von K_2TeO_4 und K_2SO_4. Läßt man die Lsgg. der durch K_2TeO_4 in $Al_2(SO_4)_3$ oder $KAl(SO_4)_2$ hervorgebrachten Ndd. in einem Ueberschuß eines der letzteren über H_2SO_4 verdunsten, so kristallisiert gewöhnlicher Alaun aus, während die Tellursäure in der sirupartigen Mutterlauge zurückbleibt. Telluralaune lassen sich demnach auf diese Weise nicht darstellen. Oppenheim.

D. *Aluminiumchlorid-Tellurtetrachlorid.* $2AlCl_3,TeCl_4$. — Bildet sich bei mäßigem Erwärmen der Komponenten im geschlossenen Rohr. Den Ueberschuß des $AlCl_3$ vertreibt man durch etwas stärkeres Erhitzen. — Gelblichweiße, leicht schmelzbare Masse. Erhitzt man, so verflüchtigt sich ein gelber, sich rasch kondensierender Dampf — wohl das Doppelchlorid — aber gleichzeitig sublimiert stets auch etwas $AlCl_3$. Steigert man die Temperatur bis zum Sdp., so findet Zers. statt und es hinterbleibt ein an Te reicherer Rückstand. — Wird von W. unter Abscheidung von H_2TeO_3 zersetzt. Löst sich völlig in verd. H_2SO_4. R. Weber (*Pogg.* **104**, (1858) 428).

		R. Weber.	
Al	10.17	10.81 (Diff.)	9.82
Te	23.87	25.03	25.91
Cl	65.96	64.16	63.86
$2AlCl_3,TeCl_4$	100.00	100.00	99.59

E. *Tellurultramarine.* — Solche wurden zuerst von Th. Leykauf in Nürnberg dargestellt. Im Jahre 1876 stellte sodann Guimet in Philadelphia ein Tellurultramarin aus. Wagner (*Wagner's J. B.* **1876**, 555). — Bei der Substitution von S durch Te in den ursprünglichen Mischungen erhielten Guimet u. Morel (*Bull. soc. chim.* [2] **29**, 104; *Wagner's J. B.* **1878**, 495) für ein grünes (Schwefel-)Ultramarin ein gelbes, für ein blaues ein grünes, für ein rosa gefärbtes ein graues Tellurultramarin. Gegen Säuren und beim Erhitzen verhalten sich diese wie die gewöhnlichen Ultramarine.

Tellur und Chrom.

A. *Chromitellurit.* — Blaßgraugrüner, voluminöser Nd., im Ueberschuß des Chromisalzes löslich. Berzelius.

B. *Chromitellurat.* — Graugrüne Flocken, bei durchfallendem Lichte rötlich, im Ueberschuß des Chromsalzes löslich, Berzelius, beim Erwärmen sich wieder ausscheidend. Oppenheim. Ist unl. in Lsgg. von K_2TeO_4 und K_2SO_4. — Vgl. „Aluminiumtellurat", S. 930. Oppenheim.

Tellur und Wolfram bzw. Molybdän.

Tellurige Säure löst sich reichlich in wss. Lsgg. von *Kalium-, Natrium- und Ammoniumparawolframat.* Aus der bis zur Sirupdicke eingedampften Lsg. der Säure in dem Natriumsalz scheiden sich glimmerartige Kristalle aus. Die Mutterlauge enthält Wolframsäure und H_2TeO_3 und wird durch HCl nicht gefällt (vgl. „Wolframate", Bd. III, 1. Abt.), auch schlägt SO_2 erst nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure Te nieder. Beim Kalium- und Ammoniumsalz erhält man pulverförmige Ausscheidungen, welche Wolframsäure und tellurige Säure enthalten. — Aus der Lsg. von *Tellursäure* in einer solchen von *Kaliumparawolframat* scheidet sich ein kristallinisches, K_2O, WO_3 und TeO_3 enthaltendes Salz aus, von dem keine übereinstimmenden Analysen erhalten werden konnten. KLEIN (*Bull. soc. chim.* [2] **42**, 169; *J. B.* **1884**, 419).

W. GIBBS machte in einer kurzen Mitteilung (*Ber.* **18**, (1885) 1089) darauf aufmerksam, daß er bereits zu Beginn des Jahres 1884 (die Abhandlung KLEIN's erschien im Juni desselben Jahres) dem Harward Chemical Club in Cambridge die Entdeckung dieser beiden Reihen von komplexen Salzen, sowie von entsprechenden Molybdänverbindungen angezeigt habe. Außerdem sei es ihm gelungen, eine Phosphortelluromolybdänsäure und eine Phosphortelluro-wolframsäure darzustellen. S. auch noch *Am. Chem. J.* **17**, (1895) 167; *C.-B.* **1895**, I, 773.

Tellur und Uran.

A. *Uranyltellurit.* — Blaßcitronengelb, nicht löslich. BERZELIUS.

B. *Uranyltellurat.* — Voluminös, blaßgelb, in überschüssigem Uranylnitrat unlöslich, BERZELIUS, ll. in k. HCl. GUTBIER (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 349).

Tellur und Radium.

Ueber Radiotellur vgl. S. 36.

Tellur und Vanadin.

Tellurvanadate. — Vermischt man eine Lsg. von TeO_2 in HCl mit einer Lsg. von Natriumvanadat, oder versetzt man eine Mischung von Na_2TeO_3 und Natriumvanadat mit HCl, so entsteht ein orangefarbiger amorpher Nd., der sich rasch wieder auflöst, wenn die Fl. saure oder alkal. Rk. besitzt. Neutralisiert man sie genau mit NaOH bzw. HCl, so erhält man einen bleibenden Nd. eines natrium- und wasserhaltigen Tellurvanadates. Da der Nd. durch W. in der Weise zersetzt wird, daß Vanadinsäure in Lsg. geht, während H_2TeO_3 zurückbleibt, ist seine Zusammensetzung mit der Vanadinkonzentration der Mutterlauge veränderlich. — Aus stark alkal. h. konz. Lsgg., die Na_2TeO_3 und Na_3VO_4 enthalten, kristallisieren, wenn das Na_2TeO_3 in großem Ueberschuß vorhanden ist, beim Erkalten feine weiße Nadeln aus, die Doppelsalze von Natriumtellurit und Natriumorthovanadat zu sein scheinen; sie zerfallen aber schon bei einmaligem Umkristallisieren vollständig in ihre Komponenten. W. PRANDTL (*Habilitationsschrift, München* **1906**).

Tellur und Mangan.

A. und B. *Mangantellurit und -tellurat.* — Weiße flockige Ndd., welche nach ihrer Vereinigung einen Stich ins Rötliche zeigen.

C. *Manganosulfotellurit.* — Durch Fällung eines Manganosalzes mit Kaliumsulfotellurit zu erhalten. BERZELIUS.

Tellur und Arsen.

A. *Arsentelluride.* — Ein der Formel AsTe entsprechendes, durch Zusammenschmelzen der Elemente erhaltenes Gemisch (oder Tellurid) stellt eine homogene, spröde, fast weiße, metallglänzende M. von undeutlich kristallinischem Gefüge dar. As_2Te_3, ebenso dargestellt, bildet eine deutlich nadelförmig-kristallinische M. von im übrigen mit denen des ersteren übereinstimmenden Eigenschaften. Beide lösen sich in HNO_3 und Königswasser. Oppenheim. — Ueber ein Arsentellurid von der Zus. As_8Te_3, erhalten durch Zusammenschmelzen der Elemente im Verhältnis 8As : 3Te, s. Szarvasy u. Messinger (*J. Chem. Soc.* **75**, 597; *C.-B.* **1899**, II, 85).

B. *Tellurarsenate.* — Beim Zusammenschmelzen von As mit Te, Na_2CO_3 und Kohle entsteht kein Tellurarsenat. Oppenheim. — Tellursäure vereinigt sich mit den Arsenaten der Alkalimetalle zu Tellurarsenaten, welche nach Bildung und Eigenschaften vollständig den Tellurphosphaten (s. S. 908) entsprechen, aber im allgemeinen weniger gut als diese kristallisieren. Weinland u. Prause (*Z. anorg. Chem* **28**, (1901) 64). — Die dem Kalium- und Rubidiumtellurphosphat (s. S. 919 u. 922) entsprechenden Tellurarsenate konnten nicht rein erhalten werden. Weinland u. Prause.

a) *Ammoniumtellurdiarsenat.* $2(NH_4)_2O,As_2O_5,TeO_3,4H_2O$. — Man löst 1 Mol. H_6TeO_6 und 4 Mol. $(NH_4)H_2AsO_4$ bei gewöhnlicher Temperatur in möglichst wenig W. auf und fügt entweder 4 Mol. NH_3 oder soviel davon hinzu, daß die Fl. gegen Lackmus neutral reagiert; dann läßt man die Lsg. über H_2SO_4 verdunsten. Weinland u. Prause. — Triklin, isomorph mit dem Ammoniumtellurdiphosphat (s. S. 908). a : b : c = 0.7241 : 1 : 0.7468. $\alpha = 90°34'$; $\beta = 94°7'$; $\gamma = 92°17'$. Komb. {011}, {0$\bar{1}$1}, {110}, {1$\bar{1}$0}. Habitus gleich dem des Phosphates. Stephanowitsch (*Z. anorg. Chem.* **28**, (1901) 65).

		Weinland u. Prause.	
$(NH_4)_2O$	17.92	17.9	
As_2O_5	39.52	39.2	39.6
TeO_3	30.18	30.2	
H_2O	12.38		
$2(NH_4)_2O,As_2O_5,TeO_3,4H_2O$	100.00		

b) *Ammoniumtellurtriarsenat.* $4(NH_4)_2O,3As_2O_5,2TeO_3,11H_2O$. — Man löst 1 Mol. H_6TeO_6 und 4 Mol. $(NH_4)H_2AsO_4$ in der eben hinreichenden Menge W. und fügt 1 Mol. NH_3 hinzu. Weinland u. Prause. — Die Kristalle sind mit denen des Ammoniumtellurtriphosphates isomorph und haben denselben Habitus. Stephanowitsch.

		Weinland u. Prause.	
$(NH_4)_2O$	14.40	14.1	14.8
As_2O_5	47.65	47.5	47.2
TeO_3	24.26	24.7	
H_2O	13.69		
$4(NH_4)_2O,3As_2O_5,2TeO_3,11H_2O$	100.00		

c) *Natriumtellurmonoarsenat.* $2Na_2O,As_2O_5,2TeO_3,9H_2O$. — Kristallisiert aus einer Lsg., welche auf 1 Mol. H_6TeO_6 4 Mol. H_3AsO_4 und 5.2 Mol. NaOH enthält. — Sehr kleine, stets zusammengewachsene, sechsseitige Täfelchen. Weinland u. Prause.

		Weinland u. Prause.	
Na_2O	14.32		14.4
As_2O_5	26.51	27.0	25.9
TeO_3	40.48	39.4	40.1
H_2O	18.69		
$2Na_2O,As_2O_5,2TeO_3,9H_2O$	100.00		

Tellur und Antimon.

Antimontellurlegierungen. Antimontelluride. — Der der Formel SbTe entsprechende, durch Zusammenschmelzen der Elemente erhaltene Körper stellt eine homogene, spröde, hellstahlgraue, metallglänzende Masse dar mit deutlichem Blätterdurchgang. Der Körper Sb_2Te_3, ebenso dargestellt, bildet eine homogene, hellstahlgraue bis zinnweiße, stark metallglänzende, ausgezeichnete Spaltungsflächen zeigende Masse; er ist in dünneren Blättern geschmeidig, in entgegengesetzter Richtung spröde. Beide lösen sich in HNO_3 und Königswasser. OPPENHEIM. — Te verbindet sich in der Hitze direkt mit Sb in der Weise, daß Antimontellurid gemischt mit überschüssigem Te oder Sb entsteht. Diese Gemische schmelzen bei Tempp., welche den F. des Sb (620 bzw. 624°) nicht übersteigen, FAY u. ASHLEY (*Am. Chem. J.* 27, (1902) 95; *C.-B.* **1902**, I, 708); PÉLABON (*Compt. rend.* **142**, (1906) 207; *C.-B.* **1906**, I, 638), und liefern dabei homogene Fll., welche im Gegensatz zum Antimonsulfidgemisch (vgl. S. 698) sich nicht in zwei Schichten trennen. Die Schmelzbarkeitslinie der Tellurantimonmischungen zeigt zwei Minima und ein Maximum, PÉLABON. Das Maximum der Erstarrungstemperatur ist der F. der Verb. Sb_2Te_3 (629°), FAY u. ASHLEY, PÉLABON; das eine Minimum steht in Beziehung zum Gemisch Sb_5Te_2, das andere bildet den der Verb. $SbTe_{10}$ entsprechenden eutektischen Punkt, PÉLABON; nach FAY u. ASHLEY enthält die eutektische Mischung (F. 421°) 87 % Te (ber. für $SbTe_{10}$ 85.97 %) und ist isomorph mit Sb.

Tellurantimonate. — Werden weder beim Zusammenschmelzen von Sb mit Te, Na_2CO_3 und Kohle, noch beim Erhitzen von Sb mit Te und Na_2TeO_3 erhalten. OPPENHEIM.

Wilhelm Prandtl.

WISMUT.

Aeltere Literatur.

Berzelius. *Gilb.* 40, (1812) 293. — Ferner: *Schw.* 7, (1814) 70.
Lagerhjelm. *Schw.* 17, (1817) 416.
Jacquelain. *Ann. Chim. Phys.* [2] 66, (1837) 113; auch *J. prakt. Chem.* 14, (1838) 1.
A. Stromeyer. *Pogg.* 26, (1832) 549.
Brandes. *Schw.* 60, (1833) 156.
Arppe. *Pogg.* 64, (1845) 237.
Heintz. *Pogg.* 63, (1844) 55 u. 559.
Dumas. *Ann. Chim. Phys.* [3] 55, (1859) 176.
Marignac. *Arch. phys. nat.* 1883, 10; *Ann. Chim. Phys.* [6] 1, (1884) 294.
J. Löwe. *J. prakt. Chem.* 67, (1856) 288 u. 463; *Z. anal. Chem.* 1863, 498.
Schneider. *Ann.* 121, (1862) 204.
H. Schiff. *Ann.* 119, (1861) 331.
Ruge. *J. prakt. Chem.* 96, (1865) 115.
R. Weber. *Pogg.* 107, (1859) 596.
Hoffmann. *Ann.* 223, (1884) 110.
Leist. *Ann.* 160, (1871) 29.
Lüddecke. *Ann.* 140, (1866) 277.
Linau. *Pogg.* 111, (1860) 240.
Dehérain. *Bull. soc. chim.* 4, (1862) 22.

Uebersicht: A. *Geschichte*, S. 934. — B. *Vorkommen*, S. 935. — C. *Darstellung von Rohwismut*, S. 936. — D. *Reinigung des Rohwismuts*, S. 937. — E. *Physikalische Eigenschaften.* a) Kristallisiertes, rhomboedrisches Wismut, S. 939. — b) Amorphes Wismut, S. 942. — c) Kolloidales Wismut, S. 942. — d) Pyrophorisches Wismut, S. 943. — F. *Chemisches Verhalten*, S. 943. — G. *Atom- und Molekulargewicht*, S. 947. — H. *Allgemeines über die Verbindungsformen des Wismuts*, S. 948. — J. *Analytisches*, S. 949. — K. *Verwendung*, S. 950.

Bismutum, Marcasita, Bismut.

A. Geschichte. Das Wismut wird zuerst von Basilius Valentinus (14. Jahrh.) in seinem letzten Testamente als metallischer Körper erwähnt. Ob es schon früher bekannt war und ob insbesondere das, was von Arnold von Villanova und von Roger Baco als Marcasit bezeichnet wird, Wismut war, ist sehr fraglich, da der Name Marcasit sehr verschiedenen Mineralien beigelegt wurde. Paracelsus (1526) rechnet den „Wismat" zu den Halbmetallen, Agricola (1529), der es bisemutum oder plumbum cinereum nannte, zu den wahren Metallen. Später wurde es indes wieder mit anderen Metallen verwechselt, so von Libavius (1600) mit dem Antimon, von Lemery (1675) mit dem Zink. H. Kopp. Die Kenntnis der chemischen Natur des Wismuts verdankt man hauptsächlich Pott (1739), Geoffroy (1753), Bergmann, Berzelius, Lagerhjelm, J. Davy, Jacquelain, R. Schneider u. P. Muir. — Das Wismutoxyd scheint bereits zu den Zeiten von Agricola als Farbe Verwendung gefunden zu haben. Daß die Lösung des Wismuts in Salpetersäure durch Zusatz von Wasser gefällt wird, beobachtete zuerst Libavius. Das Wismuttrichlorid erhielt Boyle (1668) beim Erhitzen von Wismut mit Quecksilberchlorid. H. Kopp. Die Existenz der Wismutsäure wurde durch Bucholz u. Brandes (*Schw.* 22, (1818) 33) dargetan. Die Wismutoxydulverbindungen untersuchte besonders R. Schneider (1853). Organische Wismutverbindungen wurden zuerst von Löwig u. Schweizer (1850) dargestellt. — Ueber die Ableitung des Namens „Wismut" s. F. Wibel (*Jahrb. Hamburg. wissenschaftl. Anstalt* 1891; *C.-B.* 1892, I, 52).

B. Vorkommen. a) *In Mineralien.* 1. *Gediegen.* — Nicht sehr häufig, meistens auf Gängen im Urgebirge oder Uebergangsgebirge in Begleitung von Kobalt- und Nickelerzen, vorwiegend im Erzgebirge zu Schneeberg, Joachimsthal, Annaberg, im Schwarzwald zu Wittichen, zu Meymac, Dép. Corrèze, CARNOT (*Compt. rend.* **78**, 171; *J. B.* **1874**, 1229), in Cornwall und Devonshire, in Schweden, in Colorado und Mexico, BURKART (*Jahrb. Miner.* **1874**, 29), auf dem Illampu bei Sorata und auf der Grube Coriviri in Bolivia, ARZRUNI (*Z. Kryst.* **9**, (1884) 75) in Peru und Chili, DOMEYKO (*Compt. rend.* **85**, (1878) 977; *Ann. Min.* [7] **18**, 538; *J. B.* **1881**, 1343), in Neu-Süd-Wales. Analysen von *Gediegen-Wismut* s. CARNOT (*Compt. rend.* **78**, 181; *J. B.* **1874**, 1229); CLEVE (RAMMELSBERG, *Mineralchemie* I, 3); FORBES (*Phil. Mag.* [4] **29**, 1; *J. B.* **1865**, 866); GENTH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **27**, 247; *J. B.* **1859**, 769).

2. *Als Oxyd.* — Als Bi_2O_3 den Bismit oder Wismutocker bildend. — Taznit ist ein Gemenge von Wismutocker mit verschiedenen Substanzen. GROTH.

3. *In Form von Salzen des Bi_2O_3.* — Als Wismutspat (Bismutosphärit) $CO_3[BiO]_2$; als Wismutspat, Waltherit werden aber auch noch andere derbe und erdige bas. Wismutkarbonate bezeichnet. — Als Daubreït wurde unreines BiOCl beschrieben. — Als Montanit, basisch tellursaures Bi, wahrscheinlich $TeO_4[Bi(OH)_2]_2$; als Pucherit, $BiVO_4$; als Atelestit, $AsO_4[BiO]_2.Bi(OH)_2$; als Rhagit, $[AsO_4]_4Bi[BiO]_9,8H_2O$; als Mixit, $[AsO_4]_5BiCu_{10}[OH]_8,7H_2O$; als Walpurgin, $As_4O_{28}Bi_{10}[UO_2]_3,10H_2O$; als Uranosphärit, $U_2O_7(BiO)_2,3H_2O$; als Wismutorthosilikat (Kieselwismut) $[SiO_4]_3Bi_4$ dimorph: hexakisoktaedrisch Eulytin, monoklin Agricolit. — Der Bismutoferrit FRENZEL's, $Bi_2Fe_4Si_4O_{17}$, ist nach H. FISCHER kein einfaches Mineral.

4. *Als Sulfid, Selenid, Tellurid.* — Bismutit (Wismutglanz), Bi_2S_3; Guanajuatit (Selenwismutglanz, Frenzelit), $Bi_2(Se,S)_3$; Tellurwismutglanz (Tellurwismut), Bi_2Te_3; Tetradymit (Schwefeltellurwismut), Bi_2Te_2S; Joseït, ungefähr $Bi_3Te(S,Se)$; Grünlingit, Bi_4S_3Te; Wehrlit, Bi_3Te_2 bzw. Bi_7Te_7Ag. — Karelinit, nach HERMANN ein Oxysulfid von der Zus. Bi_4SO_3, ist schwerlich frei von met. Bi gewesen. GROTH. — Bolivit ist wahrscheinlich ein Gemenge von Wismutglanz und Wismutocker. GROTH.

5. *In Metallsulfiden, -arseniden und -antimoniden (einen Teil des S, As oder Sb vertretend).* — Kallilith (Wismutantimonnickelglanz), $(Ni,Co,Fe)(Sb\,Bi,As)S$; Bismutosmaltin ist ein Skutterudit, $CoAs_3$, in welchem ein Teil des As durch Bi vertreten ist. Alloklas ist ein Kobaltarsenkies, in dem das As zum Teil durch Bi ersetzt ist. Hauchecornit $(Ni,CoFe)_7(S,Bi,Sb,As)_8$. — Saynit (Nickelwismutglanz) ist ein Gemenge von Polydymit mit Wismutglanz.

6. *In Verbindung mit Metallen.* — Chilenit (Wismutsilber) ist eine Verbindung von Ag und Bi, deren Formel unsicher ist (Ag_5Bi?). GROTH. — Maldonit (Wismutgold) Au_2Bi.

7. *In Form von Sulfobismutiten.* — Chiviatit, $Bi_8S_{11}Pb_2$; Cuprobismutit, $Bi_8S_{15}Cu_6$; Rezbanyit, $Bi_{10}S_{19}Pb_4$; Dognácskait, eine dem Rezbanyit ähnlich zusammengesetzte Cu-Verbindung; Plenargyrit, BiS_2Ag; Mathildit (Argentobismutit, Silberwismutglanz), ebenfalls BiS_2Ag; Emplektit (Kupferwismutglanz), $Bi_2S_4Cu_2$; Galenobismutit, Bi_2S_4Pb; Alaskait, $Bi_2S_4(Pb,Ag_2,Cu_2)$; Selenbleiwismutglanz, $Bi_2(S,Se)_4Pb$; Klaprothit, $Bi_4S_9Cu_6$; Schirmerit, $Bi_4S_9(Ag_2,Pb)_3$; Kobellit, $(Bi,Sb)_2S_5Pb_2$; Cosalit (Bjelkit), $Bi_2S_5Pb_2$; Schapbachit (Wismutsilbererz), $Bi_2S_5(Pb,Ag_2)_2$; Witttichenit, BiS_3Cu_3; Tapalpit (Tellurwismutsilber) ist vielleicht $Bi(S,Te)_3Ag_3$; Aikinit (Nadelerz, Patrinit), $Bi_2S_6Pb_2Cu_2$; Lillianit, $Bi_2S_6Pb_3$; Beegerit, $Bi_2S_9Pb_6$. — In den Antimonfahlerzen ist zuweilen ein Teil des Sb durch Bi vertreten. Nach P. GROTH (*Tabellar. Uebersicht d. Mineralien*, 4. Aufl. 1898).

8. *In verschiedenen anderen Mineralien als akzessorischer Bestandteil.* — Im gediegenen As von der Grube Palmbaum bei Marienberg, KERSTEN (*Schw.* **53**, 377); FRENZEL (*Jahrb. Miner.* **1874**, 677); im Arsenkies von Meymac, CARNOT (*Compt. rend.* **79**, (1874) 479), von Cornwall, RAMMELSBERG (*Mineralchemie* I, 30); im Arsennickel von Wittichen, PETERSEN (*Pogg.* **134**, (1868) 82); im Speiskobalt von Schneeberg und Wittichen, im Weißnickelkies von Annaberg, im Jamesonit von Estremadura und Ungarn, RAMMELSBERG (*Mineralchemie*); im Korynit von Siegen, LASPEYRES (*Z. Kryst.* **19**, (1891) 8); im Trögerit von Siegen, CL. WINKLER (*J. prakt. Chem.* [2] **7**, (1873) 6); in den Pyriten von Agordo, PIUTTI u. STOPPANI (*Gazz. chim. ital.* **35**, (1905) II, 29; *C.-B.* **1905**, II, 851). Nach FIELD u. ABEL (*Qu. J. Chem. Soc.* **16**, 304; *J. B.* **1861**, 969) enthalten die meisten geschwefelten Kupfererze Bi und zwar etwa in demselben Maße, als der Bleiglanz Ag enthält; die Oxyde, Karbonate, Phosphate und Silikate des Cu sind frei davon, dagegen enthält das gediegene Cu Spuren Wismut. FIELD u. ABEL (*Chem. N.* **7**, (1863) 164). — Der Cheleutit (Wismutkobaltkies) ist ein Speiskobalt, der etwa 4 % Bi mechanisch beigemengt enthält. LASPEYRES. — Wismutglanz wurde als Sublimationsprodukt brennender Kohlenflötze gefunden. MAYENÇON (*Compt. rend.* **92**, (1881) 854; *J. B.* **1881**, 1349).

b) *In Mineralwässern bzw. in den Ockern.* — In einigen derselben wurden Spuren von Bi nachgewiesen: Casteggio (Prov. Cremona): Spuren in einem Quellwasser. A. u. G. DE NEGRI (*Gazz. chim. ital.* **8**, (1878) 120; *J. B.* **1878**, 1311). — Driburg: Der Eisenocker enthält Spuren von Wismut. WIGGERS (*Arch. Pharm.* [2] **102**, 215; *J. B.* **1860**, 832). R. FRESENIUS (*J. prakt. Chem.* **98**, (1866) 325) führt unter den in diesem Ocker in

Spuren vorhandenen Stoffen Bi nicht an. — Flinsberg (Schlesien): Spuren im Wasser des Ockerbrunnens; im Ocker 0.003 % Bi. Th. Polbck (*Ber.* **12**, (1879) 1902). — Liebenstein (Thüringen): Der Ocker des Eisensäuerlings enthält 0.003 % Bi_2O_3. E. Reichardt (*Arch. Pharm.* [2] **98**, (1859) 257; *J. B.* **1859**, 834).

c) *In technischen Produkten.* — Infolge des Gehaltes mancher Erze an Bi enthalten die daraus dargestellten Rohmetalle Bi, so Zinn und Blei (vgl. bei diesen; s. auch unter „Darstellung des Wismuts"), gewisse Sorten Roheisen von Nord-Amerika. Warren (*Chem. N.* **58**, (1888) 27).

d) *In der Sonne.* — Bi wurde spektralanalytisch nachgewiesen: Lockyer (*Proc. Roy. Soc.* **27**, 279; *J. B.* **1878**, 185), Hutchins u. Holden (*Phil. Mag.* [5] **24**, (1887) 325; *J. B.* **1887**, 343).

C. Darstellung von Rohwismut im Großen. — Vgl. Cl. Winkler (*Hofmanns Ber. d. Entw. d. chem. Ind.* **1875**, III, 1, 953), Schnabel (*Handbuch d. Metallhüttenkunde* **1896**, II, 361). — Dazu dienen a) die Erze: Gediegenes Wismut, in zweiter Linie Wismutglanz, Wismutocker usw. — b) Gewisse Hüttenprodukte: Nickel-Kobaltspeisen, einige Sorten Werkblei und Bleiglätte vom Abtreiben, die sog. Testasche usw. — 1. Das gediegene Bi wird in Röhrenöfen ausgesaigert, wobei das schon bei 264° schmelzende Metall von der Gangart abläuft. Dieses früher in Schneeberg übliche Verfahren ist jetzt verlassen worden, weil die Wismutausbringung dabei sehr unvollkommen ist. — 2. Man schmilzt die gerösteten Wismuterze oder Wismutkobalterze unter Zuschlag von Fe (zur Zerlegung des Bi_2S_3 und zur Bindung des As), Schlackenbildungsmaterial und Kohle in Tiegeln. Unter der Schlacke bilden sich zwei Schichten, von denen die untere aus Bi, die obere aus Kobaltspeise besteht; die letztere erstarrt früher, so daß das Bi noch flüssig abgestochen werden kann. Verfahren zu Pfannenstiel und Oberschlema auf den sächsischen Blaufarbenwerken. Jährliche Produktion: 18000 kg. Winkler. Schnabel. — 3. Man schmilzt Bi_2S_3-führende Erze in Flammenöfen auf Stein, aus welchem mittels Fe das Bi niedergeschlagen wird. Verfahren in Bolivia. Vgl. Schnabel. — 4. Man treibt wismuthaltiges Werkblei ab. Es entsteht zuerst grüne Glätte, dann wismuthaltige braune Glätte, zuletzt schwarze Wismutglätte, und es bleibt schließlich, da das Bi weniger leicht oxydiert wird als das Pb, reines Bi zurück. Die braune Glätte wird mit Herdmaterial, Fe und Schlacken in Tiegeln auf wismuthaltiges Blei zum Abtreiben verschmolzen. Die schwarze Glätte ist frei von Pb und wird mit Fe und CaO unter einer Kochsalzdecke geschmolzen. Patera. Früher in Joachimstal übliches Verfahren. Cl. Winkler. Schnabel. — 5. Wismuthaltige Glätte und Testasche, d. h. Herdmassen, die von den beim Feinbrennen des Blicksilbers entstehenden Oxyden von Bi und Pb durchdrungen sind (Bi-Gehalt 5 bis 20 %), werden mit HCl digeriert (50 kg Testasche mit 60 bis 70 kg HCl und 10 kg W. 6 Stunden lang). Nach Wasserzusatz bis zur beginnenden Trübung läßt man absitzen und zieht dann die Lsg. von dem auf Pb und Ag zu verarbeitenden Rückstande in hölzerne Bottiche ab, in denen durch Zusatz der fünffachen Menge W. das Bi als BiOCl ausgefällt wird. Durch zweimaliges Lösen in HCl und Wiederausfällen wird das Pb möglichst beseitigt. Nach dem Trocknen wird das BiOCl mit CaO und Holzkohle im gußeisernen Tiegel verschmolzen. Das erhaltene Bi wird nochmals umgeschmolzen, es enthält 0.3 bis 0.4 % Pb. Verfahren zu Freiberg; jährliche Produktion: 2500 kg. Cl. Winkler. — 6. Man zieht geröstete Zinnerze mit HCl aus und verfährt weiter wie bei 5). Gewinnungsmethode in Altenberg; jährliche Produktion: 500 kg. Cl. Winkler. — 7. Das in Meymac (Dép. Corrèze) vorkommende oxydische Erz wird einige Male mit HCl ausgezogen und aus der Lsg. das Bi durch Fe-Stäbe gefällt, hernach gewaschen, getrocknet und unter einer Kohlendecke im Graphittiegel geschmolzen. Carnot (*Compt. rend.* **78**, (1874) 172). — 8. In Přibram werden PbO und Bi_2O_3 haltende Produkte (Herdsohle, Glätte), die wenigstens ½ % Bi enthalten, mit Eisenfrischschlacken im Schachtofen auf wismuthaltiges Pb niedergeschmolzen. Dieses wird abgetrieben und die 6 bis 8 % haltende Glätte nach teilweiser Reduktion mit Kohle und konz. H_2SO_4 im guß-

eisernen Kessel gekocht. Die Lsg. wird vom $PbSO_4$ abgeschöpft, das Ag durch NaCl entfernt und das Bi durch Fe gefällt. Mrazek (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **1874**, 413). — 9. Aus dem Flugstaub von Kupferwerken gewinnt man das Bi durch Ausziehen mit HCl, Fällen mit $CaCO_3$ und Reduktion mit Kohle unter Zusatz von NaCl. Kynaston (*J. Soc. Chem. Ind.* **12**, (1893) 932). — 10. Eine Methode zur Gewinnung des Bi im Blicksilber, die auf der Trennung der Sulfate von Pb, Bi und Ag beruht, hat Rössler (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **1889**, 388; *Chem. Ztg.* **20**, (1896) 105) angegeben. — 11. Ein Verfahren, um aus der zu Clichés verwendeten Bi-Sn-Pb-Legierung das Bi wiederzugewinnen, hat de Luynes (*Dingl.* **167**, (1863) 289) ausgearbeitet. — 12. Eine Methode der Abscheidung des Bi aus Bi-Pb-Legierungen auf elektrochemischem Wege hat Borchers angegeben (*Jahrb. Elektrochem.* **1895**, 168; Schnabel *a. a. O.*; s. auch Borchers (*Elektrometallurgie*, 3. Aufl. **1903**, 481). — 13. Ueber einen Vorschlag zur Darstellung von Bi durch Wechselwirkung von Bi_2S_3 und Bi_2O_3: K. Brückner (*Monatsh.* **27**, (1906) 49; *C.-B.* **1906**, I, 1142). — Eine Art Wismuthausindustrie fristet ihr Dasein in der Gegend von Johanngeorgenstadt; ihre Produktion ist aber unbedeutend. Winkler.

D. Reinigung des Rohwismuts. — Dieses kann S, Te, As, Sb, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Tl, Pb u. a. enthalten. — a) *Im Grossen.* — 1. Man schmilzt das Rohwismut auf einer schwach geneigten Eisenplatte mit Holzfeuer bei niedriger Temperatur; dabei läuft das Bi fast ganz rein ab, während seine Begleiter als Gekrätz zurückbleiben und das As sich größtenteils verflüchtigt. Verfahren der sächsischen Blaufarbenwerke. Winkler. Schnabel. Solches Bi besitzt schon einen hohen Grad von Reinheit. Folgende Tabelle (aus R. Schneider's Abhandlung über das Wismut des Handels (*J. prakt. Chem.* [2] **44**, (1891) 23) enthält die Zus. verschiedener Wismutsorten; Nr. 1, 2, 3, 4, 7 und 8 sind von R. Schneider, Nr. 5 und 6 von Sill analysiert.

	Bi von den sächsischen Blaufarbenwerken.		Sächsisches Wismut (Johanngeorgenst.).		Sächs. Wism.	Böhm. Wism.	Bolivianisches Wismut.	
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Wismut	99.830	99.745	99.031	99.390	99.77	99.32	99.053	99.069
Silber	0.075	0.066	0.092	0.088	0.05	0.38	0.083	0.621
Blei	Spur	0.108				0.30		
Kupfer	0.040	0.019	0.308	0.090	0.08	Spur	0.258	0.156
Eisen	0.026	Spur			Spur	Spur		
Antimon							0.559	
Arsen		0.011	0.504	0.255				
Schwefel		0.042			0.10			
Selen			Spur					
Tellur								0.140
	99.971	99.991	99.935	99.923	100.00	100.00	99.953	99.986

Diesen Grad der Reinheit zeigten bei Nr. 1, 2, 3, 4, 7 und 8 die Wismutbrode, während die an der Oberfläche derselben befindlichen Wülste und kugelartigen Auftreibungen sich als wesentlich unreiner erwiesen; so enthielten die Wülste und Tropfen vom Wismut 1) 98.878% Bi, 0.437% Ag, 0.665% Pb, vom Wismut 8) 98.849% Bi und 1.114% Ag. Demnach sammeln sich Pb und Ag beim Erstarren von geschmolzenem Wismut in den am längsten flüssig bleibenden, hervorbrechenden Teilen an, während zuerst reines Bi auskristallisiert. R. Schneider (*J. prakt. Chem.* [2] **23**, (1881) 75). Beim Pb hatte dies Cl. Winkler (*Hofmann's Bericht*) bereits früher beobachtet, für das Ag hatte er jedoch das Gegenteil als zutreffend angegeben; auf die obige Veröffentlichung von Schneider hin untersuchte er den Gegenstand nochmals (*J. prakt. Chem.* [2] **23**, (1881) 298) und bestätigte dann dessen Angaben. — Enthält das Bi außer den es meist verunreinigenden Metallen S, so zeigen die aus der erstarrten Oberfläche austretenden Kugeln einen viel höheren Grad von Reinheit als das zuerst kristallisierende Metall. R. Schneider (*Pogg.* **96**, (1855) 494). — Classen (*J. prakt. Chem.* [2] **44**, (1891) 411) fand auch die reinsten im Handel vorkommenden Sorten Wismut wesentlich unreiner, auch „Bismutum purissimum" enthält nach ihm Prozente Pb, Fe und Cu. Damit stimmt das ungleiche elektrische Leitungsvermögen und der sehr wechselnde Schmp. der verschiedenen Wismutsorten überein. Classen (*Ber.* **23**, (1890) 938). — Wesentlich unreiner als das sächsische Bi sind peruanisches und australisches Wismut. Schnabel. — 2. Edelmetalle werden dem Bi durch Schmelzen mit Zn entzogen; sie gehen dabei in den Zinkschaum über. Pb entfernt man durch fraktionierte Kristallisation, wobei Legierungen von Pb und Bi später erstarren als reines Bi (s. oben). Das Cu beseitigt man durch Schmelzen mit wenig Na_2S. Das As wird durch längeres Erhitzen des Metalles an der Luft auf 395° weggeröstet. Das Sb entfernt man durch Polen,

d. h. durch Umrühren des auf 450° erhitzten Metalles mit einem feuchten Holzstabe; das sich hierbei bildende Sb_2O_4 wird abgestrichen. MATTHEY (*Chem. N.* **56**, (1887) 241; **67**, (1893) 63; *C.-B.* **1893**, 1, 545). Vgl. SCHNABEL (*Handb. d. Metallhüttenk.* **1896**, II, 385); KNÖRTZER (*Bull. soc. chim.* [3] **9**, (1893) 465; *Wagner's Jahresber.* **1893**, 350). — 3. Man fällt zur Trennung von Bi und Pb das erstere aus salpetersaurer Lsg. mit Bleistreifen und löst es rasch von diesen ab. PATERA (*Aus dem Berggeist* **1866**). — Ueber das Abtreiben von silberhaltigem Bi s. E. A. SMITH (*J. Chem. Soc.* **65**, 624; *C.-B.* **1894**, II, 538).

Eine vollständige Reinigung ist auf diesen Wegen nicht zu erreichen.

b) *Im Kleinen.* — Man reinigt das Bi meistens auf nassem Wege; die früher angewendeten Schmelzmethoden sind wegen ihrer Unsicherheit und wegen des fast stets damit verbundenen Verlustes an Bi so ziemlich verlassen worden. — 1. Man schmilzt solange mit KNO_3, als eine herausgenommene Probe sich rot, violett oder blau färbt; erst wenn diese grün oder goldgelb von der Farbe des Bi_2O_3 erscheint, ist das Bi rein. QUESNEVILLE (*J. Pharm.* **16**, 554; *J. B.* **1830**, 133). Vgl. SCHMIDT (*Pharmaceut. Chemie* 5. Aufl. **1906**, I, 445) und BILTZ (*Notizen zur Pharmacopoea Germ., Erfurt* **1878**). — 2. Man erhitzt das Metall solange an der Luft, bis sich etwa $^3/_4$ davon oxydiert hat und läßt erkalten; die pulverisierte Masse vermischt man mit K_2CO_3 ($^1/_4$ ihres Gewichtes), Kohle und trockener Seife und erhitzt eine Stunde lang auf Rotglut. Das erhaltene kaliumhaltige Metall wird an der Luft geschmolzen; dabei oxydiert sich das K und etwa vorhandenes As oder S gehen in das KOH. MÉHU (*Annuaire pharmaceut.* **1873**, 23; *J. B.* **1874**, 1070). — 3. Man schmilzt das Bi eine Viertelstunde lang unter einer Decke von $KClO_3$, dem 2 bis 5% Na_2CO_3 zugesetzt sind; bei diesem Verfahren ist der Verlust gering. TÜRACH (*J. prakt. Chem.* [2] **14**, (1877) 309). — 4. Man kocht das basische Nitrat zweimal mit NaOH zur Entfernung von Pb, As und Tl, wäscht aus, löst wieder in Säure, fällt abermals mit W. und reduziert mit KCN. HERAPATH (*Pharm. J.* **4**, 302; *Dingl.* **169**, (1863) 40). So gereinigtes Bi kann noch Fe enthalten, TÜRACH, sowie Arsen, SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* [2] **20**, (1879) 433). — 5. Man trägt zur Entfernung des As das grob zerkleinerte Metall allmählich in die fünffache Menge HNO_3, D. 1.2, bei einer Temperatur von 75 bis 90° ein und bewirkt alsdann vollständige Lsg. durch stärkeres Erhitzen. Dabei scheidet sich das As als schwerlösliches Wismutarsenat (s. dieses unten) ab. (Kalte HNO_3 oxydiert nur zu l. Wismutarsenit). Man läßt einige Tage absitzen, filtriert, ohne zu verdünnen, durch Asbest und konzentriert zur Kristallisation; die letzten Spuren von As bleiben in der Mutterlauge. R. SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* [2] **20**, (1880) 418). Ist die Reinigungsmethode des deutschen Arzneibuches. — 6. Man löst basisches Wismutnitrat, das aus dem nach 5) dargestellten $Bi(NO_3)_3$ bereitet ist, in der nötigen Menge HNO_3, übersättigt mit NH_3 und fügt Ammoniumpolysulfid hinzu. Nach längerer Digestion wird abfiltriert und das ausgewaschene Bi_2S_3 eine Zeit lang mit verd. HCl behandelt, um etwa vorhandene Spuren von Fe zu entfernen. Nachdem man das Bi_2S_3 ausgewaschen und getrocknet hat, zersetzt man es mit konz. HNO_3, trennt vom ausgeschiedenen S und verdampft die Lsg. zur Trockene. Den Rückstand behandelt man wiederholt mit reiner NaOH, bis er frei von H_2SO_4 ist. (Ist diese nicht völlig beseitigt, so enthält das basische Nitrat Sulfat, und man erhält schließlich bei der Reduktion desselben im Wasserstoffstrom ein schwefelhaltiges Metall. SCHNEIDER). Das gründlich ausgewaschene Bi_2O_3 wird dann in HNO_3 gelöst und die Lsg. zur Kristallisation gebracht. Die Kristalle werden mit verd. HNO_3 von der Mutterlauge befreit und in basisches Nitrat verwandelt. Diese letztere Operation wiederholt man zweimal. Schließlich verwandelt man das basische Nitrat durch Glühen in Oxyd und reduziert dieses in einem Strom von reinem H. Das Metall schmilzt man im H-Strome um. R. SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* [2] **50**, (1894) 461). — 7. Sb, As und Sn kann man auch entfernen, indem man das auf irgend eine Weise in möglichst fein verteiltem Zustande abgeschiedene Bi mit einer Lsg. von J in CS_2 in der Kälte behandelt; hierbei wird das Bi nicht angegriffen, während Sb, As und Sn als Jodide in Lsg. gehen. R. SCHNEIDER (*a. a. O.*). — 8. Man fällt die Lsg. des Metalles mit NH_3, beseitigt durch Waschen mit NH_3-haltigem W. etwa vorhandenes Cu, löst den Rückstand in einer Mischung von 8%iger NaOH und $^1/_{12}$ ihres Volumens Glycerin, filtriert von unl. Hydroxyden (Fe, Ni) ab und fällt das Bi durch Kochen mit Traubenzucker. Nachdem man es sorgfältig ausgewaschen hat, schmilzt man es mit Kohle im bedeckten Tiegel nieder. So bereitet ist es völlig frei von As. LÖWE-HUSKISSON (*Z. anal. Chem.* **22**, (1883) 498; *Pharm. J.* [3] **15**, 668; *J. B.* **1885**, 550). — 9. Vollkommen reines Bi, in welchem auch spektralanalytisch kein anderes Element nachgewiesen werden kann, erhält man, indem man die salpetersaure Lsg. des Metalls, welches durch wiederholte Fällung als BiOCl vollständig vom Cu und As befreit worden ist, aber immer noch Spuren von Pb enthält, der Elektrolyse unter Anwendung schwacher Ströme unterwirft. Das Bi scheidet sich hierbei kristallinisch ab, während an die Anode wismuthaltiges PbO_2 sich anlagert. CLASSEN (*Ber.* **23**, (1890) 941).

— 10. Geht man von ziemlich reinem Bi aus, z. B. solchem der sächsischen Blaufarbenwerke, so erreicht man durch einmalige Fällung des Bi als basisches Nitrat schon eine sehr weitgehende Reinigung, vorausgesetzt, daß man die saure Lsg. nicht zu sehr verdünnt, was allerdings mit einem Verluste an Bi verknüpft ist. SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* [2] **44**, (1891) 38). SCHNEIDER erhielt z. B. aus einem arsenfreien Bi von 99.791 % mit 0.070 % Ag, 0.084 % Pb, 0.027 % Cu, 0.017 % Fe und Spuren von S ein solches von 99.9893 % mit 0.0064 % Pb und 0.0043 % Cu; Fe und Ag waren völlig beseitigt. Er löste bei diesem Versuch 10 g in mäßig überschüssiger HNO_3 und goß die Lsg. in 400 ccm W. von 50°; dabei erhielt er 6.5 g trockenes basisches Nitrat. — 11. Man destilliert das metallische Bi im Vakuum. KAHLBAUM, ROTH u. SIEDLER (*Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 177, 292); KRAFFT bzw. KRAFFT u. BERGFELD (*Ber.* **36**, (1903) 1704; **38**, (1905) 257).

Im allgemeinen beseitigt man Pb, Ag und Fe durch Fällung des Bi aus salpetersaurer Lsg. als basisches Nitrat; doch gelingt es nicht, auch durch wiederholte Fällung sämtliches Pb, CLASSEN, und Fe, H. ROSE (*Pogg.* **110**, (1860) 411), THÜRACH — vgl. dagegen R. SCHNEIDER, oben unter 10) — zu entfernen. Von Pb und Fe läßt sich das Bi auch durch wiederholte Fällung als Oxychlorid nicht vollständig befreien, CLASSEN; vgl. 9), THÜRACH. Auch beim Einleiten von H_2S in eine eisenhaltige, saure-Bi-Lsg. wird außer Bi_2S_3 stets FeS niedergeschlagen; eine vollständige Trennung vom Fe erreicht man dagegen durch Fällen des Bi aus schwach salpetersaurer Lsg. als Oxalat, wobei das Fe gelöst bleibt, oder durch Umkristallisation von Wismutchlorid-Kaliumchlorid aus HCl-saurer Lsg. THÜRACH. Von geringen Mengen Ag reinigt man das Bi entweder nach 10) oder in der Art, daß man die salpetersaure Lsg. mit NH_3 und $(NH_4)_2CO_3$ versetzt; dabei bleibt das Ag in Lsg. und reines Wismutkarbonat wird gefällt. SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* [2] **23**, (1881) 76 Anm.). Aus salpetersauren Lsgg. von Bi werden sehr kleine Mengen von Ag durch HCl nicht niedergeschlagen; auch löst HCl silberhaltiges Bi_2O_3 vollständig; AgCl-haltigem Bi läßt sich mit NH_3 nicht sämtliches AgCl entziehen. THÜRACH. Enthält eine Lsg. von $Bi(NO_3)_3$ AgCl, so wird dieses beim Verdünnen der Lsg. mit W. mit dem basischen Nitrat niedergeschlagen. R. SCHNEIDER. As entfernt man nach 5), 7), 8) oder durch Schmelzen mit $^1/_8$ T. Na_2CO_3 und $^1/_{64}$ T. S, im letzteren Falle unter nicht unbedeutendem Verlust wegen B. von Sulfobismutit. Die Methoden 1), 3), 4) und die Fällung als basisches Nitrat sind unsicher. R. SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* [2] **20**, (1879) 430).

E. Physikalische Eigenschaften. a) *Kristallisiertes, rhomboedrisches Wismut.* — α) *Aeußeres.* — Zinnweiß mit einem Stich ins Rötliche, stark glänzend; mäßig hart — Härte 2.5 der MOHS'schen Skala —, wenig klingend, spröde, pulverisierbar, jedoch bei vorsichtigem Hämmern etwas dehnbar. Frisch gegossene Platten sind etwas biegsam. STOLBA. Geschmolzen erstarrt es großblättrig kristallinisch. — Trigonal. α = 87°34' (a : c = 1 : 1,3035). G. ROSE (*Pogg.* **77**, (1849) 146). Aus dem Schmelzfluß bildet sich vorwiegend r {100} in treppenartigen Parallelverwachsungen und häufigen Zwillingen nach e {110} und c {111}. Aus Lösung in Quecksilber kristallisiert r {100}. PUSCHIN (*Z. anorg. Chem.* **36**, (1903) 243). An natürlichen Kristallen gibt G. ROSE (*a. a. O.*) folgende Formen an: s {11$\bar{1}$}, r {100}, c {111}, e {1$\bar{1}$0}, r {22$\bar{1}$}, g {33$\bar{1}$}. (100) : (010) = *92°20$^1/_2$'; (100) : (111) = 56°24'; (1$\bar{1}$0) : (101) = 62°46'; (110) : (111) = 36°58'; (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}$1) = 110°33'; (11$\bar{1}$) : (111) = 71°37$^1/_2$'; (331) : (3$\bar{1}$3) = 83°33$^1/_2$'; (33$\bar{1}$) : (111) = 58°18'. Vollkommen spaltbar nach c, ziemlich v. nach s, unvollkommen nach e. Parallel den Flächen von e {110} können durch Druck Zwillingslamellen erzeugt werden. MÜGGE (*N. Jahrb. Miner.* **1**, (1886) 183). Meistens kommt Wismut in der Natur nur in Form federartiger Skelette, selten in ausgebildeten Kristallen vor. GROTH (*Chem. Kryst.* I, 18, 22). — Das aus sauren Lsgg. von Wismutsalzen durch gewisse Metalle (Zn,Fe usw.) gefällte, sowie das aus alkal. Lsg. von $Bi(OH)_3$ durch Traubenzucker reduzierte Bi bildet ein schwarzgraues, nicht metallglänzendes Pulver. FISCHER. LÖWE.

β) *Spez. Gewicht.* — D. 9.7474, CLASSEN (*Ber.* **23**, (1890) 945); Mittel von vier übereinstimmenden Bestimmungen an geschmolzenem reinem Bi; die zahlreichen älteren Angaben schwanken zwischen 9.65 und 10.05, entweder infolge mangelhafter Reinheit des zur Best. benutzten Metalls oder wegen Höhlungen in dessen Innerem; eine Zusammenstellung findet sich in der Abhandlung von CLASSEN (*a. a. O.*). $D._4^{20}$ 9.78143 für im Vakuum destilliertes Metall. KAHLBAUM, ROTH u. SIEDLER (*Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 294). — Bei starkem Druck nimmt das spez. Gew. zunächst etwas zu, bis die Höhlungen ausgefüllt sind, bleibt dann aber ziemlich konstant; das spez. Gew. einer Wismutsorte betrug z. B. vor der Pressung 9.804 bei 13.5°, bei der ersten dreiwöchentlichen Pressung unter einem Druck von 20000 Atm. war es auf 9.856 bei 15° gestiegen, nach der zweiten Pressung betrug es 9.863 bei 15°.

Spring (*Ber.* **16**, (1883) 2724). Es findet eher eine Abnahme des spez. Gew. bei starkem Druck statt; ein Wismutcylinder von 9.783 spez. Gew. zeigte bei einem Druck von 50000 kg unter Beibehaltung seiner kristallinischen Struktur ein solches von 9.779, bei einem Druck von 75000 k ein solches von 9655 und bei einem Druck von 100000 kg unter Uebergang in eine stahlgraue, kaum kristallinische, sehr spröde Masse des spez. Gew. 9.556. Marchand u. Scheerer (*J. prakt. Chem.* **27**, (1842) 209). Rasch erhaltenes Bi hat ein kleineres spez. Gew. als langsam kristallisiertes: Bei einer Probe von ersterem betrug es 9.677, bei einer solchen von letzterem 9.935. Deville (*Compt. rend.* **40**, (1855) 769; *J. B.* **1855**, 14). — In fl. Zustande besitzt das Bi eine größere D. als im festen:

Spez. Gew. des festen Bi:	Spez. Gew. des flüssigen Bi:	Beobachter:
9.82 bei gewöhnl. Temp.	10.039	Roberts u. Wrightson (*Phil. Mag.* [5] **13**, 360; *Pogg. Beibl.* **5**, (1881) 817).
9.68 beim Schmp.	10.004	Vicentini u. Omodei (*Pogg. Beibl.* **11**, (1887) 230).

Das Dichtemaximum liegt in der Nähe des Schmp., zwischen 268° und 270°; von der Temp. der größten D. bis zum Erstarrungspunkt (260 bis 261°) tritt eine Ausdehnung von 3 % ein. Lüdeking (*Pogg.* [2] **34**, (1888) 21). Der Wert für $\frac{S}{s}$ (S = Dichte des fl., s = Dichte des festen Bi bei derselben Temp.) ist > 1.0310 und < 1.0497; das fl. Bi ist demnach um mehr als 3 % schwerer als das feste bei der Temp. des Schmp., und festes Bi schwimmt auf geschmolzenem, bei der Schmelztemp. erhaltenem. Nies u. Winkelmann (*Pogg.* [2] **13**, (1881) 64).

γ) Thermisches. — Wismut ist ein schlechter Wärmeleiter. S. Wiedemann u. Franz (*Pogg.* **89**, (1853) 497) und v. Ettinghausen u. Nernst (*Pogg.* [2] **33**, (1888) 474). — Die absolute Wärmeleitungsfähigkeit K (bezogen auf C.-G.-S. und °C) beträgt

bei der Temperatur		nach:
0°	0.0177	Lorenz (*Pogg.* [2] **13**, (1881) 422, 582).
100°	0.0164	
—186°	0.0558	Giebe (*Dissert. Berlin* **1903**).
—79°	0.0252	
18°	0.0192	
18°	0.0194	Jaeger u. Diesselhorst (*Wiss. Abh. d. Physik.-Techn. Reichsamt* **3**, (1900) 269).
100°	0.0161	

(Nach Landolt-Börnstein, *Tabellen*, 3. Aufl. S. 507). — Die thermische Leitfähigkeit von kristallisiertem Bi ist senkrecht zur kristallographischen Achse am größten, parallel zur Achse am geringsten. Der Mittelwert des Verhältnisses beider Größen beträgt 1.342 bzw. 1.368. F. L. Perrot (*Compt. rend.* **136**, (1903) 1246; *Arch. phys. nat.* [4] **18**, (1904) 445; *C.-B.* **1903**, II, 16; **1905**, I, 72). — Spez. Wärme 0.0318 zwischen 61.6° und 21.7°, bestimmt an ganz reinem Bi. Classen (*Ber.* **23**, (1890) 939); 0.03055, für destilliertes Wismut, Kahlbaum, Roth u. Siedler (*Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 294). Die spez. Wärme beträgt bei —186° 0.0284, bei —79° 0.0296, bei +18° 0.0303, Giebe (*Dissert. Berlin* **1903**; nach Landolt-Börnstein, *Tabellen*, 3. Aufl. S. 386), bei 0° 0.03013, bei 50° 0.03066, bei 75° 0.03090, Lorenz (*Pogg.* [2] **13**, (1881) 422; nach Landolt-Börnstein, *a. a. O.*). S. ferner noch: Regnault (*Pogg.* **51**, (1840) 235); Person (*Pogg.* **76**, (1849) 426, 586); Bède (*Mém. Acad. Roy. Belgique* 27, (1855—56); Voigt (*Pogg.* [2] **49**, (1893) 709); Watermann (*Phys. Rev.* **4**, (1896) 161) und die „Physikalisch-chemischen Tabellen" von Landolt-Börnstein. — Der lineare Ausdehnungskoeffizient β beträgt zwischen 0° und 100° 0.0_41316, Matthiessen (*Pogg.* **130**, (1867) 50; *Landolt-Börnstein, a. a. O.* S. 200). Der lineare Ausdehnungskoeffizient des krist. Bi beträgt

	parallel zur Achse	senkrecht zur Achse	im Mittel.
bei 40°	0.0_41621	0.0_41208	0.0_41346
50°	0.0_41642	0.0_41239	0.0_41374

FIZEAU (*Pogg.* **138**, (1869) 26); der mittlere kub. Ausdehnungskoeffizient des fl. Bi beträgt zwischen 271 und 300° 0.0_3120, VICENTINI u. OMODEI (*Atti di Torino* **23**, (1887–88) 38), bei 270° bis 303° 0.0_44425, LÜDEKING (*Pogg.* [2] **34**, (1888) 21). (Nach LANDOLT-BÖRNSTEIN's *Tabellen*, 3. Aufl. S. 200). — Bi zieht sich beim Schmelzen um 3.5 % zusammen; die Ausdehnungskoeffizienten sind 0.000148 im festen, 0.000264 im fl. Zustande. A. HESS (*Ber. Dtsch. physikal. Ges.* **3**, 403; *C.-B.* **1906**, I, 213).

Schmelzpunkt. — F. 264°, an ganz reinem Bi beobachtet, CLASSEN 265°, G. ERMANN (*Pogg.* **20**, (1830) 283), 268.3°, RUDBERG (*Pogg.* **71**, (1847 460), 270.5°, mit Quecksilberthermometer, 266.8° mit Luftthermometer gemessen, PERSON (*Compt. rend.* **33**, 162; *J. B.* **1847** bis **1848**, 72), 268.3°, v. RIEMSDYK (*Chem. N.* **20**, 32; *J. B.* **1869**, 993), 270.9°, VICENTINI (*Pogg. Beibl.* **11**, (1887) 230), 267.54°, HEYCOCK u. NEVILLE (1894; *Landolt-Börnstein*, S. 265), 269.2°, CALLENDAR (1899; LANDOLT-BÖRNSTEIN). Der F. wird schon durch kleine Verunreinigungen sehr beeinflußt. CLASSEN. Der Schmp. des käufl. Bi ist 260°. LEDEBUR (*Landolt-Börnstein, Tab.*, S. 265). — Die Erniedrigung des F. des Bi durch den Druck p (in kg pro 1 qcm) läßt sich berechnen mit Hilfe der Gleichung: $\Delta t = -0.00386(p-1)$. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* **40**, (1904) 54; *C.-B.* **1904**, II, 411). — Eine mit fl. Bi gefüllte Röhre zerschlitzt, wenn dieses erstarrt, plötzlich und zuweilen mit Knall parallel der Längsrichtung in Glasfäden. BÖTTGER (*Dingl.* **212**, 441; *J. B.* **1874**, 281). Vgl. hierzu das bei einem ähnlichen Experiment unter Tellur (S. 862) Gesagte. Reines Bi wird nach dem Schmelzen fest, ohne daß durch die erstarrte Oberfläche fl. Metall durchdringt; ist es aber unrein und enthält es namentlich Schwefel, oder Schwefel und die es meistens verunreinigenden Metalle, so findet der Durchbruch statt (vgl. S. 937); Schwermetalle allein verursachen die Erscheinung nicht. R. SCHNEIDER. Der Erstarrungspunkt von flüssigem, bei 271° schmelzendem Bi liegt bei 260 bis 261°. LÜDEKING. — Die Schmelzwärme beträgt bei 266.8° 12.6 kg-Kal. pro 1 kg oder 2.6 kg-Kal. pro 1 Grammatom Bi, PERSON (*Pogg.* 76, (1849) 596), 12.4 kg-Kal. pro 1 kg oder 2.6 kg-Kal. pro Grammatom. MAZZOTTO (*Mem. del R. Ist. Lombardo* **16**, (1891) 1; LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Tab.*, 3. Aufl. 470).

Verdampfung. — Der Sdp. liegt zwischen 1090° und 1450°, CARNELLEY u. C. WILLIAMS (*J. Chem. Soc.* **35**, (1879) 563); es verdampft zwischen 1600° und 1700°, H. BILTZ u. V. MEYER (*Ber.* **22**, (1889) 726). Bei ca. 1450° findet merkliche Verdampfung statt, MENSCHING u. V. MEYER (*Ann.* **240**, (1887) 325); bei heller Rotglut ist die Verflüchtigung noch sehr gering, v. RIEMSDYK (*Chem. N.* **20**, 32; *J. B.* **1869**, 993). Destilliert beim Erhitzen im Vakuum bei beginnender Rotglut in Tröpfchen, welche kristallinisch erstarren. SCHULLER (*Pogg.* [2] **18**, (1883) 321). Verflüchtigt sich im Vakuum schon bei 292° in erheblicher Menge. DEMARÇAY (*Compt. rend.* **95**, 183; *J. B.* **1882**, 261). Die Verdampfung beginnt im Vakuum dicht über dem Schmp. bei 268°, KRAFFT u. BERGFELD (*Ber.* **38**, (1905) 257), lebhaftes Sieden tritt erst bei ca. 1050° ein. KRAFFT (*Ber.* **36**, (1903) 1704). — Der Dampf des Bi ist bei seiner Destillation im Stickstoffstrome (s. unten, S. 942) grün gefärbt. HÉRARD. — Dampfdichte zwischen 1600° und 1700° gefunden zu 10.125 und 11.983; berechnet für Bi: 7.2, für Bi_2: 14.4. BILTZ u. V. MEYER.

δ) *Elektrische und magnetische Eigenschaften.* — Die Leitfähigkeit für Elektrizität beträgt für

krist. Bi	—187.5°	2.457 × 10^4	DEWAR u. FLEMING (*Proc. Roy. Soc.* **60**, (1897) 72).
	—58.6°	1.197 × 10^4	"
	0°	0.929 × 10^4	LORENZ (*Pogg.* [2] **13**, (1881) 422, 582).
hartes Bi	0°	0.909 × 10^4	VAN AUBEL (*J. Phys.* [3] **2**, (1893) 407).
weiches Bi	0°	0.926 × 10^4	"
	18°	0.840 × 10^4	JAEGER u. DIESSELHORST (*Wiss. Abh. d. Phys.-techn. Reichsanst.* **3**, (1900) 269).
	100°	0.624 × 10^4	
		0.630 × 10^4	LORENZ (*a. a. O.*).
festes Bi	271°	0.364 × 10^4	VASSURA (*Cimento* [3] **31**, (1892) 25).
flüssiges Bi	171°	0.781 × 10^4	"

Weitere Literatur: DE LA RIVE (*Compt. rend.* **57**, (1863) 698), H. F. WEBER (*Ber. Berl. Akad.* **1880**, 457), OBERBECK u. BERGMANN (*Pogg.* [2] **31**, (1887) 792), RIGHI (*J. Phys.* [2] **3**, (1889) 355), VICENTINI u. OMODEI (*Atti di Torino* **25**, (1889—90) 30), F. A. SCHULZE (*Inaug.-Dissert. Marburg* 1902), GIEBE (*Inaug.-Dissert. Berlin* 1903). LANDOLT-BÖRNSTEIN (*Phys.-chem. Tabellen*, 3. Aufl. S. 718). — Im Magnetfelde nimmt die elektrische Leitungsfähigkeit des Bi ab. LENARD (*Pogg.* [2] **39**, (1890) 619), DEWAR u. FLEMING (*Proc. Roy. Soc.* **60**, (1897) 72); CARPINI (*Atti dei Linc.* [5] **13**, (1904) II, 159; *C.-B.* **1904**, II, 1022). Unter dem Einfluß von Radiumstrahlen wird der elektrische Widerstand einer Wismutspirale gleichfalls sofort beträchtlich erhöht. R. PAILLOT (*Compt. rend.* **138**, (1904) 139; *C.-B.* **1904**, I, 499). — Durch kathodische Zerstäubung erhaltene Metallblättchen von Bi sind anisotrop, stark dichroitisch und haben ein nach den Richtungen hin variierendes elektr. Leitungsvermögen, und zwar leitet die Richtung der größten Absorption viel besser als die der schwächsten Absorption. MAURAIN (*Compt. rend.* **142**, (1906) 870; *C.-B.* **1906**, I, 1689). — Kristallinisches Bi ist diamagnetisch. ST. MEYER (*Monatsh.* **20**, (1899) 369; *C.-B.* **1899**, II, 740); A. LEDUC (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1022; *C.-B.* **1905**, I, 1491). — Der Magnetisierungskoeffizient beträgt für krist. Bi -1.39×10^{-6}, für geschmolzenes Bi -1.42×10^{-6} (C.-G.-S. E.). G. MESLIN (*Compt. rend.* **140**, (1905) 499; *C.-B.* **1905**, I, 1080). Die Magnetisierungszahl ist für gepulvertes Bi -5.25×10^{-6}. ST. MEYER (*Pogg.* [3] **68**, (1899) 324; *Monatsh.* **20**, (1899) 369; *C.-B.* **1899**, II, 163, 740). — Bi gibt mit Mangan-Kupfer magnetische Legierungen. FR. HEUSLER (*Z. angew. Chem.* **17**, (1904) 260; *C.-B.* **1904**, I, 1181); E. HAUPT (*Naturw. Rdsch.* **21**, (1906) 69; *C.-B.* **1906**, I, 906). — Ueber das thermoelektrische und thermomagnetische Verhalten des Bi: L. LOWNDS (*Pogg.* [4] **6**, (1901) 146; *Phil. Mag.* [6] **5**, (1903) 141; *C.-B.* **1901**, II, 678; **1903**, I, 277); PERROT (*Compt. rend.* **136**, (1903) 1246; *C.-B.* **1903**, II, 16).

b) *Amorphes Wismut.* — Als amorphes, staubfeines, graues Pulver erhält man das Bi bei seiner Destillation im Stickstoffstrome; u. Mk. stellt es kleine, rosenkranzartig aneinandergereihte Kügelchen dar. Es enthält 0.4 % O und zeigt ein anderes spez. Gew. und einen anderen Schmp. als gewöhnliches Bi. Beim Erhitzen von Bi in einer Atmosphäre von H oder CO entsteht es nicht. Vgl. das auf dieselbe Weise erhaltene Sb (S. 658). — D. 9.483; das spez. Gew. eines dem Sauerstoffgehalt dieses Bi (0.4 %) entsprechenden Gemenges von Bi mit Bi_2O_3 berechnet sich 9.665. F. 410°. HÉRARD (*Compt. rend.* **108**, (1889) 293; *J. B.* **1889**, 522).

c) *Kolloidales Wismut.* 1. *Darstellung.* — Lösungen von kolloidalem Bi werden erhalten α) bei der Reduktion von Wismutsalzen in stark verd. wss. Lsg. bei Ggw. von organischen Substanzen. — 1. Versetzt man 2 g Wismuttartrat, die man durch etwas Weinsäure und KOH in Lsg. gebracht hat, nach dem Verdünnen auf ca. 600 ccm, mit einer Lsg. von 1.5 g $SnCl_2$ in KOH, so erhält man eine klare, braune Fl., die nur ganz geringe Spuren von Bi absetzt, sich gegen den elektrischen Strom wie eine kolloidale Goldlsg. verhält, indem sich Bi an der Anode abscheidet und leicht ausgesalzen werden kann. Das ausgesalzene Bi ist aber nur teilweise in W. wieder löslich. L. VANINO (*Pharm. C.-H.* **40**, 276; *C.-B.* **1899**,

I, 1235). R. Schneider (*Pogg.* **88**, (1853) 45; *J. prakt. Chem.* [2] **58**, (1898) 562) hatte in der reduzierten braunen Fl. Wismutoxydul vermutet, Vanino u. Treubert (*Ber.* **32**, (1899) 1072; *C.-B.* **1899**, I, 1101) zeigten aber, daß darin elementares Bi kolloidal gelöst ist. Vgl. auch bei „Wismut und Sauerstoff", S. 952. — 2. A. Lottermoser (*J. prakt. Chem.* [2] **59**, (1899) 489; *C.-B.* **1899**, II, 15) reduziert eine mit Ammoniumcitrat versetzte und mit NH_3 schwach alkalisch gemachte Lsg. von $Bi(NO_3)_3$ mit einer gleichfalls mit Ammoniumcitrat versetzten und mit NH_3 neutralisierten Lsg. von $SnCl_2$. Es fällt langsam in der Kälte, schneller beim Erhitzen ein feiner, schwarzbrauner Nd. von kolloidalem Bi. — 3. Versetzt man stark verd. Gummilsg. mit einigen Tropfen unterphosphoriger Säure, erwärmt und setzt dann eine Lsg. von $BiCl_3$ hinzu, so färbt sich die Fl. nach kurzer Zeit braun und zeigt, so lange sie noch heiß ist, alle Eigenschaften einer kolloidalen Lsg. Beim Erkalten wird sie aber allmählich farblos und wasserklar. Gutbier u. Hofmeier (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 225; *C.-B.* **1905**, I, 1214). — 4. Man löst Eiereiweiß in verd. h. NaOH, dialysiert die Lsg., versetzt sie dann mit einer Lsg. von $Bi(NO_3)_3$ in Glycerin, dialysiert sie abermals und verdampft sie schließlich im Vakuum unterhalb 60° zur Trockene. Das so dargestellte „Bismutum colloidale" ist eine Verb. von Bi mit lysalbin- und protalbinsaurem Natrium. Kalle & Co. (*Pharm. Ztg.* **48**, 594; *C.-B.* **1903**, II, 632).

β) Bei der elektrischen Zerstäubung von metallischem Wismut. — An der Sekundärleitung eines Funkeninduktoriums von 12 cm Schlagweite wird ein Glaskondensator von 225 qcm Oberfläche parallel geschaltet und die Sekundärpole zu Elektroden geführt, die in eine Porzellanschale eintauchen, in der sich granuliertes Bi und Aethyläther (oder Isobutylalkohol oder dgl.) befinden. Die Elektroden bestehen zweckmäßig aus Bi. Bei Schließung des Stromes beginnt ein heftiges Funkenspiel zwischen den Metallstücken und die Fl. färbt sich in wenigen Minuten tiefdunkelbraun. Auf diese Weise erhält man ein Aethylätherosol (bzw. allgemein ein Organosol) des Bi. The Svedberg (*Ber.* **38**, (1905) 3618; **39**, (1906) 1711).

2. *Eigenschaften.* — Das nach Lottermoser (s. oben, *α*, 2) dargestellte Kolloid ist ein feiner schwarz brauner Nd., der sich in W. löst und aus dieser Lsg. durch Alkalihydroxyde oder NH_3 kolloidal, durch Salze oder Säuren aber metallisch gefällt wird. — Die nach The Svedberg (s. oben, *β*) dargestellten Wismutorganosole sind im durchfallenden Lichte braune, im reflektierten schwarze Fll. von unbegrenzter Haltbarkeit. — Nach E. F. Burton (*Phil. Mag.* [6] **11**, (1906) 425; *C.-B.* **1906**, I, 1522) sind die in den durch elektrische Zerstäubung dargestellten Bi-Lsgg. enthaltenen Metallteilchen positiv geladen, wahrscheinlich infolge der Bildung von Hydroxyd.

d) *Pyrophorisches Wismut.* — Beim Erhitzen des Wismutmellates im Vakuum im Rohr auf über 350° entsteht CO_2, pyrophorisches Bi und Kohle. Thibault (*Bull. soc. chim.* [3] **31**, (1904) 135; *C.-B.* **1904**, I, 724).

Ueber „fließendes" Bi s. P. Duhem (*J. Chim. Phys.* **2**, (1904) 438; *C.-B.* **1904**, II, 938).

F. Chemisches Verhalten. a) *Verhalten gegen H, O_2, O_3, H_2O und H_2O_2.* — Elektrolysiert man Wasser und benutzt man dabei Bi als Kathode, so wird dieses sogleich schwarz und überzieht sich mit schwarzen Dendriten. Ruhland (*Schw.* **15**, (1815) 417). — Bei gewöhnlicher Temp. hält sich das Bi in trockener und feuchter Luft unverändert; erhitzt man es bis zum Schmelzen, so bedeckt es sich mit einer grauen Haut, welche sich nach jedesmaliger Wegnahme erneuert, bis sämtliches Metall in einen bräunlichgrauen oder dunkel purpurbraunen Körper, vermutlich ein Gemenge von Bi mit Bi_2O_3, verwandelt ist, welches bei fortgesetztem Erhitzen in gelbes Oxyd übergeht. Thomson (*Proc. of the Glasgow Philos. Soc.* **1841**–**42**, 4); Heintz (*Pogg.* **63**, (1844) 58). Mit Zn gefälltes Bi oxydiert sich bei längerem

Erhitzen auf 200 bis 220° schon in beträchtlichem Maße. Heintz. Wismut läßt sich somit „abtreiben". Erhitzt man Bi an der Luft bis zum Verdampfen, so verbrennt es mit schwach bläulich-weißer Flamme zu Oxyd, welches k. Gegenstände gelb beschlägt (flores bismuti). — Wird von O_3 langsam zu Pentoxyd oxydiert; es überzieht sich dabei mit einer bräunlichen Schichte. Schönbein (*J. prakt. Chem.* **93**, (1864) 59). — Kristallinisches Bi oxydiert sich, wie oben angegeben, an feuchter Luft nicht, ist es aber teilweise mit W. bedeckt und ist die Luft frei von CO_2, so bildet sich zunächst etwas farbloses Bismutihydroxyd und dann gelbes Oxyd in feinen Kriställchen; ist die Luft CO_2-haltig, so bildet sich gleichzeitig wasserhaltiges Karbonat in weißen Schuppen und das Metall läuft rotbraun und später blau an. v. Bonsdorf (*Pogg.* **41**, (1837) 305). Das durch Traubenzucker aus alkalischer Lsg. von Bi_2O_3 reduzierte, sehr fein verteilte Bi bedeckt sich in feuchtem Zustande zuweilen mit weißen Pünktchen von Hydroxyd. Löwe (*Z. anal. Chem.* **1883**, 502). — Zersetzt Wasserdampf in der Weißglühhitze langsam unter Uebergang in Oxyd. Regnault (*Ann. Chim. Phys.* [2] **62**, (1836) 363). — H_2O_2 wird von fein pulverisiertem Bi nur sehr langsam zersetzt, ohne daß dieses dabei verändert wird, Thénard (vgl. Bd. I, 1, 137, unten); es wird in ein bräunliches Oxyd verwandelt, welches eine Verb. oder ein Gemenge von Bi_2O_5 mit Bi_2O_3 darstellt. Schönbein.

b) *Gegen HNO_3 und N-Verbindungen.* — Wird von HNO_3 schon bei gewöhnlicher Temp. in Nitrat verwandelt; übergießt man gepulvertes Bi mit rauchender HNO_3, so findet Erhitzung bis zum Glühen statt, Berzelius; fügt man die Säure zu schmelzendem Bi, so erfolgt Verpuffung, Proust. Ueber das Verhalten des Bi gegen HNO_3 s. auch Divers (*J. Soc. Chem. Ind.* **23**, (1904) 1182; *C.-B.* **1905**, I, 717). Königswasser löst leicht zu $BiCl_3$. NOCl wirkt schon bei gewöhnlicher Temp. auf Bi ein unter B. von $BiCl_3$, das sich mit dem überschüssigen NOCl zu einer Doppelverbindung vereinigt. (Vgl. bei Bi u. N.) Sudborough (*J. Chem. Soc.* **59**, (1891) 662).

c) *Gegen S, Se, Te und S-Verbindungen.* — Vereinigt sich mit S zu Bi_2S_3 sowohl beim Zusammenschmelzen bei Luftabschluß, Lagerhjelm (*Schw.* **17**, (1816) 416), als beim Zusammenpressen eines Gemenges der gepulverten Elemente durch starken Druck, Spring (*Ber.* **16**, (1883) 1001). Zuweilen erhält man nach der ersteren Methode ein in den Formen des Bi_2S_3 kristallisierendes Sulfid, welches ziemlich genau die für ein Wismutdisulfid, Bi_2S_2, berechnete Menge S enthält. Trotzdem liegt in ihm Bi_2S_3 vor, welches metallisches Bi mechanisch einschließt. R. Schneider (s. unter „Wismut und Schwefel"). — Verändert sich nicht beim Erhitzen in einem Strom von SO_2. H. Schiff (*Ann.* **117**, (1861) 95), J. Uhl (*Ber.* **23**, (1890) 2154). Erhitzt man Bi mit wss. SO_2 im geschlossenen Rohr auf 200°, so bildet sich wenig Bi_2S_3. Geitner (*Ann.* **129**, (1864) 354). — Verd. H_2SO_4 ist ohne Einw.; konz. löst beim Erwärmen unter Entw. von SO_2 zu Sulfat. Erhitzt man Bi mit $KHSO_4$ auf eine unterhalb des Schmp. des Bi liegende Temp., so bildet sich Wismutsulfat, das als weißes Pulver in der Schmelze schwimmt; steigert man die Temp., so erhält man noch vor Eintritt der Rotglut eine klare, gelbliche Schmelze; setzt man das Erhitzen bis zum Erstarren der Schmelze bei Rotglut fort, so bleibt bei der Behandlung der erkalteten Schmelze mit h. W. das gesamte Bi fast vollständig als basisches Sulfat zurück. Websky (*Z. anal. Chem.* **11**, (1872) 127). — Vereinigt sich mit Se beim Erhitzen unter schwacher Feuererscheinung, Berzelius; beim Eintragen von Se in geschmolzenes Bi bildet sich — im Gegensatz zum S — ein regulär kristallisierendes Selenid, vermutlich Bi_2Se. Rössler (*Z. anorg. Chem.* **9**, (1895) 74). — Läßt sich mit Te in jedem Verhältnis zusammenschmelzen. Berzelius. Weiteres s. unter „Wismut und Tellur".

d) *Gegen Halogene und Halogenverbindungen.* — Wird von Fl auch bei Rotglut nur oberflächlich angegriffen. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 247). — Verbindet sich in feingepulvertem Zustande mit Cl unter Feuererscheinung zu farblosem $BiCl_3$, sei es, daß man das Bi in einen mit Cl gefüllten Raum bringt, sei es, daß man das Gas in raschem Strom über das Metall leitet. DAVY. R. WEBER (*Pogg.* **107**, (1859) 598). Läßt man dagegen das Cl nur langsam zum Bi treten, so umgibt sich dieses mit öligem, braunem Dichlorid. WEBER, DEHÉRAIN (*Bull. soc. chim.* **1862**, 22), MUIR (*J. Chem. Soc.* **29**, (1876) 144); je nach den herrschenden Umständen bilden sich auch beide Chloride gleichzeitig, HEINTZ (*Pogg.* **63**, (1844) 60), R. SCHNEIDER (*Pogg.* **96**, (1855) 130). Völlig trockenes Cl greift Bi nur oberflächlich an. R. COWPER (*J. Chem. Soc.* **43**, 153; *J. B.* **1883**, 279). Nach J. THOMSEN (*Ber.* **16**, (1883) 40) entzündet sich Bi auch in fein gepulvertem Zustande nicht oder höchst unsicher in einer Atmosphäre von Cl; fügt man eine kleine Menge Sb hinzu, so findet die Chlorierung leicht statt. Bi (fest) + 3 Cl (gasförmig) = $BiCl_3$ (fest) + 90.6 Kal. THOMSEN. Bi, Wismutoxychlorid und -karbonat sind wenig wirksame Chlorüberträger. WILLGERODT (*J. prakt. Chem.* [2] **34**, (1887) 285; **35**, (1887) 391). $BiCl_3$ ist kein Chlorüberträger. PAGE (*Ann.* 225, (1884) 199). — Hypochlorite in wss. Lsg. wirken langsam auf Bi ein unter B. von höheren Oxyden. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* **93**, (1864) 59). — $HClO_3$ oxydiert Bi ziemlich langsam, und nur ein kleiner Teil des Produktes geht in Lsg. HENDRIXSON (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 747; *C.-B.* **1904**, II, 814). — $HClO_4$ verwandelt in Bismutylperchlorat. P. MUIR (*Chem. N.* **33**, 15; *J. B.* **1876**, 267). — Trockener HCl greift auch bis zum Glühen erhitztes Bi nur in sehr geringem Grade an; es bilden sich Spuren von $BiCl_3$. HEINTZ. HCl als solcher und in wss. Lsg. ist bei Luftabschluß ohne Einw. auf Bi; bei Luftzutritt wird eine dem gelösten O entsprechende Menge Bi gelöst, ohne daß dabei eine Entw. von H stattfindet. DITTE u. METZNER (*Compt. rend.* **115**, (1892) 1303; *Ann. Chim. Phys.* [6] **29**, (1893) 389). Das bei der Einw. von HCl auf BiS abgeschiedene Bi löst sich bei längerem Kochen bei Luftzutritt. R. SCHNEIDER (*Pogg.* **97**, (1856) 482). — Wird beim Erhitzen im Bromdampf unter Funkensprühen in gelbes $BiBr_3$ verwandelt, WEBER; zuweilen findet man diesem graues Dibromid beigemengt. SKRULLAS, MUIR. — Verbindet sich mit J beim Erhitzen des innigen Gemenges unter schwacher Sprüherscheinung zu BiJ_3. HEINTZ, SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* [2] **50**, (1894) 463); leichter findet die Vereinigung statt beim Eintragen von J in starkerhitztes Wismut. WEBER.

e) *Gegen P, C, Si, As, Sb und deren Verbindungen.* — Bi nimmt nur wenig P auf; es wird dadurch brüchiger, weniger blätterig und zeigt vor dem Lötrohr eine grünliche Flamme. PELLETIER. MARX (*Schw.* **58**, (1830) 471). — Erhitzt man Bi mit Metaphosphorsäure bis zum glühenden Schmelzen, so umgibt sich die glühende Wismutkugel mit Flämmchen, und zuweilen wird das Metall als feiner Regen umhergeschleudert; das zurückbleibende Bi überzieht sich mit einer weißen Schicht von Wismutphosphat C. BRAUN (*Z. Chem.* **1866**, 282; *J. B.* **1866**, 217). — Erhitzt man Bi mit PCl_3 im eingeschlossenen Rohr, so bildet sich eine kleine Menge $BiCl_3$ unter Abscheidung von Phosphor. MICHAELIS (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, (1871) 454). — Kohlenstoff wird von Bi nicht gelöst. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **122**, (1896) 1462). Si löst sich in Bi in der Hitze, scheidet sich aber beim Erkalten wieder aus; ein Silicid bildet sich nicht. VIGOUROUX (*Compt. rend.* **123**, (1896) 115). — Mit As und Sb läßt sich Bi in jedem Verhältnis zusammenschmelzen.

f) *Gegen Metalle und Metallsalze.* — Bildet mit den meisten Metallen

Legierungen (s. bei den einzelnen Metallen), und zwar läßt es sich mit einigen in jedem Verhältnis zusammenschmelzen (Cd, Sn, Pb, Cu, Hg, Ag, Au), während andere nur in bestimmtem Verhältnisse sich damit mischen (Zn, Fe). Vgl. W. SPRING u. L. ROMANOFF *„Die Löslichkeit von Wismut in Zink"* (*Z. anorg. Chem.* **13**, (1896) 29). Ueber dreifache Legierungen des Bi (Bi, Al, Sb bzw. Sn oder Ag; Bi, Sb, Zn) s. A. WRIGHT (*Proc. Roy. Soc.* **52**, (1893) 11; **55**, (1894) 130; *C.-B.* **1895**, I, 149). Duktile Metalle werden durch einen Gehalt an Bi spröde. Der Schmp. einiger Metalle (Sn, Pb) wird durch das Bi bedeutend erniedrigt; so schmelzen die bekannten Legierungen: ROSE's Metall (2 T. Bi, 1 T. Pb, 1 T. Sn) bei 94°, NEWTON's Metall (8 T. Bi, 5 T. Pb, 3 T. Sn) bei 94.5°, WOOD's Metall (4 T. Bi, 2 T. Pb, 1 T. Sn, 1 T. Cd) bei 71°, das Metall von LIPOWITZ (15 T. Bi, 8 T. Pb, 4 T. Sn, 3 T. Cd) bei 60°. SCHNABEL (*Metallhüttenkunde*). Vgl. bei „Blei und Zinn". Durch Zusatz von Hg wird der Schmp. dieser Legierungen noch weiter herabgedrückt. GRAHAM-OTTO, *5. Aufl. von* MICHAELIS **2**, 613. Manche Legierungen trennen sich beim Erkalten ganz oder teilweise in ihre Bestandteile; so kristallisiert beim Erkalten von blei- und silberhaltigem Bi zuerst blei- und silberärmeres bzw. davon freies Bi und dann eine hieran reichere Legierung (s. oben S. 937); bei anderen Metallen, wie Cu, Ni, ist der zuerst erstarrende Teil derjenige, der von diesen Metallen mehr enthält als der zuletzt erstarrende. SCHNEIDER. Mit Pt und Pd bildet das Bi kristallinische Legierungen (oder Verbindungen?) der Zus. $PtBi_2$ und $PdBi_2$; mit Au einen in Oktaedern kristallisierenden Körper der Formel Au_3Bi. RÖSSLER (*Z. anorg. Chem.* **9**, (1895) 68). Mit Mn-Cu gibt Bi magnetische Legierungen. FR. HEUSLER (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1904) 260; *C.-B.* **1904**, I, 1181). E. HAUPT (*Naturw. Rdsch.* **21**, (1906) 69; *C.-B.* **1906**, I, 906). — Beim Erhitzen mit HgCl oder $HgCl_2$ in berechneter Menge wird Bi in Dichlorid verwandelt. SCHNEIDER (*Pogg.* **96**, (1855) 136). Beim Erhitzen mit überschüssigem $HgCl_2$ bildet sich $BiCl_3$. BOYLE (1663). — Das Verhalten gegen Lsgg. von Cuprisalzen s. bei „Kupfer und Wismut", sowie SCHNEIDER (*Pogg.* **93**, (1854) 312) und SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] **15**, 218; *C.-B.* **1896**, I, 740), gegen Lsgg. von Mercuro- und Mercurisalzen, von Silbersalzen, gegen $AuCl_3$ und H_2PtCl_6 s. bei dem betreffenden Metall.

g) *Verhalten als Anode.* — Verwendet man Bi als Anode in verd. NaCl-Lsgg. als Elektrolyten, so tritt hydrolytische Spaltung des entstandenen $BiCl_3$ ein; erst bei 6-n. NaCl-Lsg. erfolgt klare Auflösung der Anode bei allen Temperaturen zwischen 20 und 100°. Die durch die kathodische NaOH ausgefällten Hydrate waren niemals chlorfrei. Unter keinen Umständen konnte die B. einer Verb. des fünfwertigen Bi beobachtet werden. In Na_2SO_4-, $(NH_4)_2SO_4$-, K_2SO_4- und H_2SO_4-Lsgg. als Elektrolyten überzieht sich die Wismutanode bei verschiedenen Stromdichten, Temperaturen und Konzentrationen sofort mit einer grauen, nichtleitenden Haut und der Strom wird unterbrochen. In stark verd. HCl bedeckt sich die Anode mit Oxychlorid, welches jedoch die Stromleitung nicht verhindert; in 3-n. HCl und noch stärkerer HCl tritt glatte Lsg. ein und die Anode bleibt blank. Verbb. des fünfwertigen Bi ließen sich auch hierbei nicht nachweisen. ELBS u. THÜMMEL (*Z. Elektrochem.* **10**, (1904) 364; *C.-B.* **1904**, II, 90).

Ueber die Wasserstoffpolarisation an einer Wismutkathode: J. TAFEL (*Z. physik. Chem.* **50**, (1905) 704; *C.-B.* **1905**, I, 711). — Ueber das Potential des Bi in seinen Normal-Salzlsgg.; B. NEUMANN (*Z. physik. Chem.* **14**, (1894) 218).

G. Atom- und Molekulargewicht. a) *Atomgewicht.* — 208.0 bezogen auf O = 16. INTERNATION. ATOMGEWICHTS-AUSSCHUSS (*Ber.* **40**, (1907) 8). —

BERZELIUS u. LAGERHJELM (*Schw.* **17**, (1816) 416) gelangten durch Ermittlung der Zus. des Bi_2O_3, des Bi_2S_3 und des $Bi_2(SO_4)_3$ zur Zahl 213; es gaben nämlich 100 T. (aus bas. Nitrat mit Kohle und schwarzem Fluß reduziertes) Bi bei der Verwandlung in Nitrat und bei nachfolgendem Glühen 111.275 T. Bi_2O_3, woraus Bi = 212.8 folgt, und ferner 100 T. Bi beim Zusammenschmelzen mit S bei Luftabschluß in fünf Versuchen 122.065 bis 122.520 T. Bi_2S_3, woraus Bi = 217.9 bis 213.6 hervorgeht, und schließlich geben 100 T. Bi 167.82 T. $Bi_2(SO_4)_3$, woraus Bi = 212.4 folgt. — GMELIN (*ds Handbuch*, 4. Aufl., II, **1843**, 847 und 5. Aufl., II, **1853**, 827) fand für das Bi_2O_3 die Zusammensetzung: 89.67 % Bi und 10.33 % O, und schloß hieraus, daß das At.-Gew. des Bi auf 210 oder eine noch kleinere Zahl herabgesetzt werden müsse (aus seinen Zahlen ergibt sich Bi = 209.3). — R. SCHNEIDER (*Pogg.* **82**, (1851) 303) führte durch Fällung als basisches Nitrat gereinigtes und mit verkohltem Kaliumbitartrat bzw. H reduziertes Bi auf sehr sorgfältige Weise durch Verwandlung in Nitrat und Glühen desselben in Oxyd über; acht Versuche, bei denen 54.969 g Metall 61.311 g Oxyd lieferten, ergaben Bi = 208.0 (mit 207.5 und 208.6 als Grenzzahlen). — DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* [3] **55**, (1859) 176) bestimmte auf maßanalytischem Wege den Chlorgehalt des $BiCl_3$. Da die zu den beiden ersten Versuchen benutzten Proben von $BiCl_3$ sich beim Erhitzen braun färbten, verwarf DUMAS die dabei erhaltenen Werte 213.93 und 212.20; die vier nächsten Bestimmungen ergaben Bi = 210.57 und die 3 letzten Bi = 210.07. DUMAS nahm schließlich die Zahl 210 als die wahrscheinlichste an, da er zu den letzten 3 Versuchen die reinsten Fraktionen des Chlorids benutzt hatte, und da wegen der hygroskopischen Beschaffenheit des Chlorids und der Schwierigkeit, dieses mit Na_2CO_3-Lsg. völlig zu zersetzen, leicht zu wenig Cl, mithin eine zu hohe Zahl gefunden werde. R. SCHNEIDER (*Pogg.* **107**, (1859) 626; *J. prakt. Chem.* [2] **30**, (1884) 240) erklärte diesen Wert für zu hoch eben wegen der Hygroskopizität des $BiCl_3$ (vgl. das At.-Gew. des Sb, S. 662); trotzdem wurde er längere Zeit allgemein benutzt. — LÖWE (*Z. anal. Chem.* **22**, (1883) 498) führte nach 8) gereinigtes Bi (s. S. 938) in Bi_2O_3 über: 23.5866 g Metall gaben in 2 Versuchen 26.310 g Oxyd, woraus Bi = 207.85 (schwankend zwischen 207.66 und 208.04) folgt; in guter Uebereinstimmung mit SCHNEIDER's Zahl. — Dieser Wert wurde fernerhin bestätigt durch die Untersuchungen von MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [6] **1**, (1884) 294; *Z. anal. Chem.* **23**, (1884) 120; *J. prakt. Chem.* [2] **30**, (1884) 244). Durch Reduktion von Bi_2O_3 — dargestellt aus drei aufeinanderfolgenden Fraktionen basischen Nitrates — mit H erhielt er als Mittel von 6 Versuchen, bei welchen 29.5035 g Oxyd 3.0440 g O verloren, die Zahl 208.6, schwankend zwischen 208.08 und 208.92; MARIGNAC weist darauf hin, daß das At.-Gew. jedenfalls nicht mehr als 208.6 betrage, da die Reduktion wahrscheinlich unvollkommen gewesen sei, mithin zu wenig O gefunden wurde. Weiter verwandelte er Bi_2O_3 in Sulfat; er fand, daß sich die überschüssige H_2SO_4 vollständig bei einer Temperatur verflüchtigen läßt, bei welcher das Sulfat noch beständig ist. Er erhielt bei 6 Versuchen aus 16.6450 g Oxyd 25.2551 g Sulfat, woraus sich Bi = 208.16 (mit 207.94 und 208.36 als Grenzzahlen) ergibt. — BAILEY (*J. Chem. Soc.* **51**, (1887) 681) bestimmte die H_2SO_4 im normalen, durch Erhitzen auf 405° dargestellten Sulfat; ein Versuch ergab in 2.2155 g Sulfat 1.4615 g Oxyd, woraus Bi = 208.8 folgt, ein anderer auf 1.5635 g Sulfat 1.0267 g Oxyd, woraus Bi = 205.7 hervorgeht; BAILEY berechnet aus diesen Zahlen unter Zugrundelegung von O = 15.96 und S = 31.984 beim ersten Versuch 208.3, beim zweiten 208.4, während dieser letztere in Wirklichkeit 205.4 ergibt; es liegt wohl ein Druckfehler vor. R. WEINLAND. — A. CLASSEN (*Ber.* **22**, (1889) 938) bestimmte das At.-Gew. wiederum durch Ueberführung von (elektrolytisch abgeschiedenem, auch spektralanalytisch als rein befundenen) Bi in Bi_2O_3; als Mittel von 9 Versuchen, bei welchen 246.3384 g Metall 274.6370 g Oxyd gaben, erhielt er die Zahl 208.9, schwankend zwischen 208.82 und 209.09. Diese Zahl liegt etwas höher — CLASSEN fand 0.04 % O weniger im Bi_2O_3 als SCHNEIDER — als die von SCHNEIDER, MARIGNAC und LÖWE erhaltene (208.0). SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* [2] **42**, (1890) 553) vermutet den Grund hierfür bei den Versuchen CLASSEN's in einem, wenn auch sehr kleinen Verlust an Substanz beim Abdampfen der HNO_3. Nach einer hierauf erfolgten Antwort CLASSEN's (*J. prakt. Chem.* [2] **43**, (1891) 133), worin dieser namentlich die Bestätigung von SCHNEIDER's Zahl durch die Untersuchungen von MARIGNAC bestreitet, insofern sich $Bi_2(SO_4)_3$ nach seinen Versuchen und denen von BAILEY nicht ohne teilweise Zers. vollständig von seiner H_2SO_4 befreien lasse, führte SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* [2] **50**, (1894) 461) nochmals eine Bestimmung des At.-Gew. aus, bei welcher er wieder zu demselben Ergebnis wie bisher gelangte. Er verwandelte nach 6) (S. 938) gereinigtes Bi, in welchem auch spektralanalytisch kein fremdes Element nachgewiesen werden konnte, unter Anwendung von peinlichen Vorsichtsmaßregeln, um jeden Verlust zu vermeiden, in Bi_2O_3; als Mittel von 6 Versuchen, bei welchen 43.4367 g Metall 48.4469 g Oxyd geben, erhielt er die Zahl 208.05 mit 207.84 und 208.15 als Grenzzahlen. — Die neuesten Atomgewichtsbestimmungen, welche unter GUTBIER's Leitung (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 831) von BIRCKENBACH, MEHLER und JANSSEN ausgeführt wurden, ergaben Werte, die unter sich und mit den Bestimmungen von SCHNEIDER und LÖWE, sowie mit einer Versuchsreihe von MARIGNAC übereinstimmen. BIRCKENBACH (*Inaug.-Dissert. Erlangen* **1905**) fand durch

Synthese des Oxyds aus dem Metall im Mittel aus 12 Versuchen Bi = 208.02 mit den Grenzwerten 208.22 und 207.88; bei der Reduktion des Bi_2O_3 zu Bi durch NH_3 bei Ggw. von Ag und Quarzsand im Mittel aus 10 Versuchen 208.03 mit den Grenzzahlen 208.17 und 207.92. Mehler (*Inaug.-Dissert. Erlangen* **1905**) bestimmte das Verhältnis $BiBr_3$: AgBr und fand im Mittel aus 8 Versuchen, mit den Endwerten 207.89 und 208.24, Bi = 208.05. Janssen (*Inaug.-Dissert. Erlangen* **1906**) fand durch Synthese des Sulfates im Mittel aus 6 Versuchen Bi = 208.07; die einzelnen Zahlen schwanken zwischen 207.93 und 208.27. Internationaler Atomgewichts-Ausschuss (*Ber.* **40**, (1907) I, 8): 208. — Eine vorläufige Bestimmung des At.-Gew. durch Adie (*Proc. Cambr. Phil. Soc.* **12**, III, 240; *C.-B.* **1903**, II, 1309) ergab Bi = 208.8. S. ferner Hinrichs (*Monit. scient.* [4] **20**, I, 169; *C.-B.* **1906**, I, 1083).

b) *Molekulargewicht.* — Aus der Dichte des Wismutdampfes bei 1600° bis 1700° (s. S. 941) ergibt sich, daß das Mol.-Gew. des Bi bei diesen Temperaturen zwischen Bi und Bi_2 liegt. Biltz u. V. Meyer. — Nach dem Trouton'schen Gesetz (*Ber.* **30**, (1897) 269) hat Bi im gasförmigen und fl. Zustande dasselbe Mol.-Gew. J. Traube (*Ber.* **31**, (1898) 1562). — Nach der Erniedrigung des Erstarrungspunktes, welche das Bi bei Cd und Sn als Lösungsmitteln hervorbringt, ist sein Molekül einatomig, nach der beim Pb zweiatomig. Heycock u. Neville (*J. Chem. Soc.* **61**, 888; *C.-B.* **1891**, I, 129). — In Hg löst sich Bi einatomig auf. Mc Phail Smith (*Am. Chem. J.* **36**, (1906) 124; *C.-B.* **1906**, II, 1172).

H. Allgemeines über die Verbindungen des Wismuts. a) *Wertigkeit und Verbindungsformen.* — Wismut ist zwei-, drei- und höherwertig. Es bildet ein schwarzes Oxyd von der Zus. BiO („Bismutooxyd"), von dem sich Salze ableiten, wie $BiCl_2$ und BiS. Diese Verbb. („Bismutoverbb.") sind aber unbeständig und zerfallen leicht in elementares Bi und Verbb. des dreiwertigen Bi, „Bismutiverbb.", von dem sich die meisten und die beständigsten Wismutverbb. ableiten (auch schlechtweg hier als „Wismutverbb." bezeichnet). Das Bismutioxyd Bi_2O_3 ist gelb und hat ausschließlich basischen Charakter. Seine Salze sind farblos, wenn die Säure ungefärbt ist. Durch Einw. von Oxydationsmitteln auf Bi_2O_3 in alkal. Suspension erhält man gelb, braun oder rot gefärbte höher oxydierte Wismutverbb., denen vielleicht die Oxyde BiO_2 und Bi_2O_5 zugrunde liegen, die bis jetzt aber noch nicht in reinem Zustande dargestellt sind. — Wismuthalogenverbb., in denen Bi mehr als dreiwertig auftritt, sind nicht existenzfähig. Hutchins u. Lenher (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, (1907) 31; *C.-B.* **1907**, I, 938). Dagegen sind organische Verbb. bekannt, in denen 1 Atom Bi mit 5 einwertigen Radialen (bzw. mit Halogen) verbunden ist. S. hierüber unter „Wismut und Kohlenstoff". — Die Nitrate und Sulfate des Bi einerseits und der seltenen Erdmetalle andererseits sind isomorph. G. Bodman (*Ber.* **31**, (1898) 1237; *Z. anorg. Chem.* **27**, (1901) 254; *C.-B.* **1898**, II, 90; **1901**, II, 18); Urbain u. Lacombe (*J. Chim. Phys.* **4**, 105; *C.-B.* **1906**, II, 207).

b) *Spektrum.* — Das Emissionsspektrum des Bi zeigt eine Reihe von Linien, welche über das ganze Spektrum zerstreut sind; die Wellenlängen der teils im Funkenspektrum, teils im Spektrum des Bogenlichtes erscheinenden Linien s. bei Thalén (*Ann. Chim. Phys.* [4] **18**, (1869) 235), sowie Kayser u. Runge (*Pogg.* [2] **52**, (1894) 102). Ueber den Einfluß eines sehr starken elektromagnetischen Feldes auf das Funkenspektrum des Bi: J. E. Purvis (*Proc. Cambr. Phil. Soc.* **13**, (1905) 82; *C.-B.* **1905**, II, 209). In der Leuchtgassauerstoffflamme gibt Bi eine blaue Linie. O. Vogel (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 48). Die nicht leuchtende Gasflamme wird von Bi bläulich gefärbt. Bunsen (*Ann.* **138**, (1866) 277). — Ueber das Absorptionsspektrum des Wismutdampfes s. die 6. Aufl. ds. Handbuches, Bd. I, 1, 815. — Manche Wismutverbindungen rufen, wenn sie anderen Substanzen zugesetzt werden, Phosphoreszenz hervor oder sie beeinflussen eine schon vorhandene

Phosphoreszenz. Bi_2O_3 ist ein Bestandteil der Balmain'schen Leuchtfarbe. Vgl. Forster (*Pogg.* **133**, (1864) 94, 228); Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* **103**, (1886) 629, 1064; **104**, (1887) 478. 1680; **105**, (1887) 45, 206); H. Becquerel (*Compt. rend.* **103**, (1886) 1098; **107**, (1888) 892); Verneuil (*Compt. rend.* **103**, (1886) 600) und Klatt u. Lenard (*Pogg.* [2] **38**, (1889) 90).

c) *Physiologische und pharmakologische Wirkung der Bi-Verbindungen.* — Lösliche Wismutverbb. wirken toxisch; dem so gut wie unl. Wismutsubnitrat kommen toxische Eigenschaften kaum zu. Es wirkt äußerlich und innerlich adstringierend und wegen seiner Verwandtschaft zu S und vielen Verbb. desselben desinfizierend und desodorierend. Die Ausscheidung aus dem Organismus erfolgt bis auf Spuren durch die Fäces als Bi_2S_3; die Stühle sind daher schwarz gefärbt. Enthält das Wismutsubnitrat Te, so nimmt nach dem Gebrauche der Atem unangenehmen Geruch an (vgl. bei „Tellur“, S. 871). Wismutgallat (Bismutum subgallicum, Dermatol), Wismutoxyjodid, Wismutoxyjodidgallat und Wismutsubsalicylat wirken als Trocken-Antiseptica. Hager (*Handb. der pharmaceut. Praxis* **1900**, I, 490). S. auch unter „Anwendung“, S. 950; ferner G. Fuchs (*C.-B.* **1903**, II, 1464).

J. Analytisches. I. *Qualitatives.* — Ueber die Rkk. des met. Bi s. S. 943; über die Rkk. der Wismuttrioxydsalze, S. 958; über die Rkk. des Bi_2O_5 und der Bismutate, S. 966 u. 967; über die Rkk. des Bi_2O_4, S. 965. — Ueber die Flammenfärbung durch Bi-Verbb., S. 948; nach Pollacci (*Gazz. chim. ital.* **28**, (1898) I, 391; *Pharm. Post* **31**, 509; *C.-B.* **1898**, II, 386, 1220) färben chlor- und bromhaltige Wismutverbb. die Flamme grün.

II. *Quantitatives.* A. *Gewichtsanalytische Bestimmung.* — 1. *Als Metall.* — Durch Fällung aus saurer Lsg. mittels H_3PO_2: W. Muthmann u. F. Mawrow (*Z. anorg. Chem.* **13**, (1896) 209; *C.-B.* **1897**, I, 129); Vanino (*Ber.* **30**, (1897) 2001; *C.-B.* **1897**, II, 910). — Durch Fällung mittels Formaldehyd in alkal. Lsg.: Vanino u. Treubert (*Ber.* **31**, (1898) 1303; *C.-B.* **1898**, II, 382). — Durch Elektrolyse: D. Balachowsky (*Compt. rend.* **131**, (1900) 179; *C.-B.* **1900**, II, 544); Wimmenauer (*Z. anorg. Chem* **27**, (1901) 1; *C.-B.* **1901**, I, 1066); Brunck (*Ber.* **35**, (1902) 1871; *C.-B.* **1902**, II, 74); Kammerer (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, (1903) 83; *C.-B.* **1903**, I, 668); Hollard u. Bertiaux (*Compt. rend.* **139**, (1904) 366; *C.-B.* **1904**, II, 732); H. J. S. Sand (*Proc. Chem. Soc.* **22**, 43; *C.-B.* **1906**, I, 1459; *J. Chem. Soc.* **91**, (1907) 373; *C.-B.* **1907**, I, 1460).

2. *Als* Bi_2O_3. — In organischen Wismutverbindungen: W. Kollo (*Pharm. Post* **32**, 2; *C.-B.* **1899**, I, 392); Gaebler (*Pharm. Ztg.* **45**, (1900) 208, 567; *C.-B.* **1900**, I, 877; II, 597); Dietze (*Pharm. Ztg.* **45**, (1900) 248; *C.-B.* **1900**, I, 999).

3. *Als* Bi_2S_3. — Faktor (*Pharm. Post* **33**, 301, 317; *C.-B.* **1900**, II, 20, 67).

4. *Als* $BiPO_4$. — L. Moser (*Z. anal. Chem.* **45**, (1906) 19; *C.-B.* **1906**, I, 966).

5. *Als* $Bi_2O_3,4MoO_3$. — Miller u. Cruser (*J. Am. Chem. Soc.* **27**), (1905) 116; *C.-B.* **1905**, I, 960).

B. *Massanalytische Bestimmung.* — 1. *Als Chromat.* — Löwe (*J. prakt. Chem.* **67**, (1856) 464); Muir (*J. Chem. Soc.* **24**, (1877) 465); Mohr (*Titriermethoden*); Rupp u. Schaumann (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 362; *C.-B.* **1902**, II, 1344); Moser (*Z. anal. Chem.* **46**, (1907) 223). — 2. *Als Jodat.* — Buisson u. Ferray (*Monit. scient.* **3**, (1873) 900; *Z. anal. Chem.* **13**, (1874) 61); Rupp u. Kraus (*Arch. Pharm.* **241**, (1903) 435; *C.-B.* **1903**, II, 1024); Moser (*Z. anal. Chem.* **46**, (1907) 223). — 3. *Als Arsenat* $BiAsO_4,{}^1/_2H_2O$. — Kuhara (*Chem. N.* **41**, 153; *Z. anal. Chem.* **20**, 559; *J. B.* **1880**, 1191). — 4. *Als Oxalat.* — Muir (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 70); Muir u. Robbs (*J. Chem. Soc.* **41**, (1882) 1); Moser (*Z. anal. Chem.* **46**, (1907) 230). — 4. *Durch Ueberführung des Bi in* Bi_2O_5 *und Reduktion desselben mit* As_2O_3: C. Reichard (*Z. anal. Chem.* **38**, (1899) 100; *C.-B.* **1899**, I, 759); Moser (*a. a. O.*). — 5. *Durch Zers. des* Bi_2S_3 mit Ferrisulfat nach: $Bi_2S_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 = Bi_2(SO_4)_3 + 6FeSO_4 + 3S$, und Best. des gebildeten $FeSO_4$: Hanus (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 111; *C.-B.* **1898**, II, 381; *Z. anal. Chem.* **38**, (1899) 48); Moser (*a. a. O.*). — 6. *Durch Zers. des* Bi_2S_3 nach: $6AgNO_3 + Bi_2S_3 = 3Ag_2S + 2Bi(NO_3)_3$: G. Frerichs (*Ap.-Ztg.* **15**, (1900) 859; *C.-B.* **1901**, I, 277). — 7. *Als BiOCl.* — Spindler (*Schweiz. Wchschr. f. Pharm.* **36**, 326, 333; *C.-B.* **1898**, II, 584, 607). — 8. *Als Molybdat.* — Riederer (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, (1903) 907; *C.-B.* **1903**, II, 1212); Miller u. Cruser (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 116; *C.-B.* **1905**, I, 960). — Nach Moser (*Z. anal. Chem.* **46**, (1907) 223) ist von allen titrimetrischen Verfahren nur die Chromatmethode zu empfehlen; die Fällung als Wismutammoniummolybdat liefert zwar auch gute Resulatte, ist aber zu umständlich.

C. *Kolorimetrische Bestimmung.* — P. Planès (*J. Pharm. Chim.* [6] **18**, (1903) 385; *C.-B.* **1904**, I, 122); de Koninck (*Bull. soc. chim. Belgique* **19**, (1905) 91).

D. *Spezielle Verfahren zur Bestimmung und Trennung des Wismuts in bzw. von:* 1. *Blei.* — Steen (*Z. angew. Chem.* **1895**, 531). Im Bromstrome: Jannasch u. Etz (*Ber.* **25**, (1892) 124); Friedheim u. Jacobius (*Z. anal. Chem.* **44**, (1905) 465); als basisches Formiat: Benkert u. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 1055; *C.-B.* **1897**, I, 308). — J. Clark (*J. Soc. Chem. Ind.* **19**, (1900) 26; *C.-B.* **1900**, I, 629); Hollard u. Bertiaux (*Compt. rend.* **139**, (1904) 366; *C.-B.* **1904**, II, 732). — Ueber die Prüfung von Bleierzen auf Bi: D. Coda (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **62**, (1903) 81; *C.-B.* **1903**, I, 936); über die Best. von Bi in Handelsblei und Handelszinn: Hollard u. Bertiaux (*Bull. soc. chim.* [3] **31**, (1904) 1124, 1128; *C.-B.* **1905**, I, 120, 121). — 2. *Gold.* — Vanino (*Ber.* **30**, (1897) 2001). — 3. *Cadmium.* — Moser (*Z. anal. Chem.* **45**, (1906) 19; *C.-B.* **1906**, I, 966); Staehler u. Scharfenberg (*Ber.* **38**, (1905) 3862; *C.-B.* **1906**, I, 197); H. J. S. Sand (*J. Chem. Soc.* **91**, 373; *C-B.* **1907**, I, 1460); Jannasch u. Heimann (*J. prakt. Chem.* [2] **74**, (1906) 473; *C.-B.* **1907**, I, 423). — 4. *Kobalt und Nickel.* — Friedheim u. Jacobius (*Z. anal. Chem.* **44**, (1905) 465). — 5. *Kupfer.* — Jannasch u. Lesinsky (*Ber.* **26**, (1893) 2908); Riederer (*J. Am Chem. Soc.* **25**, (1903) 907; *C.-B.* **1903**, II, 1212); Hollard u. Bertiaux (*Compt. rend.* **139**, (1904) 366; *C.-B.* **1904**, II, 732); Moser (*Z. anal. Chem.* **45**, (1906) 19; *C.-B.* **1906**, I, 966); Staehler u. Scharfenberg (*Ber.* **38**, (1905) 3862; *C.-B.* **1906**, I, 197); Friedheim u. Jacobius (*Z. anal. Chem.* **44**, (1905) 465); H. J. S. Sand (*J. Chem. Soc.* **91**, 373; *C.-B.* **1907**, I, 1460). — Ueber die Best. des Bi in Kupfer und Kupfererzen: T. C. Cloud (*J. Soc. Chem. Ind.* **23**, (1904) 523; *C.-B.* **1904**, II, 732); de Koninck (*Bull. soc. chim. Belgique* **19**, (1905) 91; *C.-B.* **1905**, II, 651). — 6. *Quecksilber.* — v. Uslar (*Z. anal. Chem.* **34**, (1895) 391); Jannasch (*Ber.* **28**, (1895) 995); Vanino u. Treubert (*Ber.* **31**, (1898) 129; *C.-B.* **1898**, I, 690); Staehler u. Scharfenberg (*Ber.* **38**, (1905) 3862; *C.-B.* **1906**, I, 197); H. J. S. Sand (*J. Chem. Soc.* **91**, 373; *C.-B.* **1907**, I, 1460). — 7. *Silber.* — Staehler u. Scharfenberg (*Ber.* **38**, (1905) 3943); H. J. S. Sand (*J. Chem. Soc.* **91**, 373; *C.-B.* **1907**. I, 1460); Jannasch u. Heimann (*J. prakt. Chem.* [2] **74**, (1906) 473). — 8. *Tellur.* — Gutbier (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 331; *C.-B.* **1902**, II, 420). — Ueber die Trennung des Bi als $BiPO_4$ von Schwermetallen überhaupt: Salkowski (*Ber.* **38**, (1905) 3943; *C.-B.* **1906**, I, 198).

K. Verwendung des Wismuts und der Wismutverbindungen. — Metallisches Wismut wird verwendet zur Herstellung leicht schmelzbarer Legierungen (s. S. 946), die ihrerseits wieder zur Herstellung von Clichés, als Lot, Metallkitt u. dgl. dienen. — Zahlreiche Wismutverbb. namentlich organische, finden Verwendung zu therapeutischen und kosmetischen Zwecken. Offizinell sind: *basisches Wismutgallat* (Bismutum subgallicum), das unter dem Namen „Dermatol" vor allem als Wundstreupulver verwendet wird; *basisches Wismutnitrat* (Bismutum subnitricum), das wie Dermatol zur Wundbehandlung, aber auch innerlich, bei Dyspepsie, Magen- und Darmgeschwüren u. dgl. Anwendung findet; *basisches Wismutsalycilat* (Bismutum subsalicylicum), das innerlich als Darm-Adstringens und Antisepticum gegeben wird. Außer diesen Präparaten kommen vor allem Laktate, Gallate, Tannate des Bi als Antiseptika in den Handel, z. B. basisches Wismutoxyjodidgallat unter dem Namen Airol (*Boll. Chim. Farm.* **37**; *C.-B.* **1898**, I, 857), Wismutoxyjodidmethylgallol unter dem Namen Jodogallicin als Ersatz des Jodoforms. Hager (*Handb. d. pharmaceut. Praxis*, **1900**, I, 492). Ferner s. noch: *Pharm. C.-H.* **38**, (1897) 977; *Pharm. Ztg.* **42**, (1897) 787; **45**, (1900) 567; *C.-B.* **1897**, II, 977; **1898**, I, 133, 230; **1900**, II, 597; **1902**, I, 62. — Basisches Wismutnitrat und Wismutoxychlorid, BiOCl, werden als Schminkweiß (Blanc d'Espagne, Blanc de perle, Perlweiß) verwendet. Hager (*a. a. O.*, S. 497).

Wismut und Wasserstoff.

Ein Wismutwasserstoff ist nicht mit Sicherheit bekannt. — Elektrolysiert man W. unter Benutzung einer Kathode aus Bi, so wird diese sogleich schwarz und bedeckt sich mit schwarzen Dendriten. Ruhland (*Schw.* **15**, (1815) 417). — Meurer (*Arch. Pharm.* [2] **36**, (1843) 33) gab an, daß ein Wismutwasserstoff entstehe, wenn Zn auf verd. HCl oder H_2SO_4

einwirke, welche Bi_2O_3 enthalte. SCHLOSSBERGER u. FRESENIUS (*Ann.* **51**, (1844) 418) fanden dies nicht zutreffend. — Als Derivate des Wismutwasserstoffs können die Wismutalkylverbb. vom Typus BiR_3 ($R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$) betrachtet werden. S. hierüber unter „Wismut und Kohlenstoff“.

Wismut und Sauerstoff.

Uebersicht: A. Wismutsuboxyd: Bi_2O(?), S. 951. — B. BiO: S. 951. — C. Bi_2O_3: S. 953 (Spezialübersicht s. im Text). — D. Höhere Wismutoxyde, S. 961 (Spezialübersicht im Text).

A. Bi_2O(?). Wismutsuboxyd. — Beim Erhitzen des Wismutoxalates $Bi_2O(C_2O_4)_2$ bleibt unter Entw. von CO_2 ein schwarzes Pulver von dem Aussehen des BiO zurück, das wahrscheinlich ein Gemenge von BiO und Bi ist. $D.^{19}$ 8.356; ber. für ein Gemisch (BiO + Bi) 8.478. — Bei der Fällung saurer Lsgg. von $Bi(NO_3)_3$ mit Ammoniumoxalat entstehen Oxalate, die bei ihrer Zers. Gemische des Suboxyds mit Metall hinterlassen. TANATAR (*Z. anorg. Chem.* **27**, (1901) 440).

B. BiO. Bismutooxyd, Wismutoxydul. — Der bräunlichgraue, beim Schmelzen des Bi an der Luft entstehende Körper (s. oben S. 943) wurde von THOMSON für ein Wismutsuboxyd angesehen; nach der Beobachtung von HEINTZ, daß mit Zn gefälltes Bi schon beim Erhitzen auf 200 bis 220° mehr O aufnimmt, als der Formel BiO entspricht, ist es indessen höchst wahrscheinlich, daß er ein Gemenge von Bi_2O_3 mit Bi ist.

Bildung und Darstellung. — 1. Bei der Einw. von $SnCl_2$ in wss. Lsg. auf Bi_2O_3 oder basisches Wismutnitrat, A. VOGEL (*Kastn. Arch.* **23**, 68); H. SCHIFF (*Ann.* **119**, (1861) 331), und bei derjenigen von alkal. Stannolösung auf Bi_2O_3 oder $Bi(OH)_3$, BUNSEN (*Ann.* **138**, (1866) 277), sowie beim Zers. einer neutralen oder schwach alkal. Lsg. von Wismuttartrat (erhalten aus h., mäßig konz. Lsg. von $Bi(NO_3)_3$ durch Zusatz von Weinsäure) mit einer gleichfalls neutralen oder schwach alkal. (mit Hilfe von Weinsäure bereiteten) Lsg. von $SnCl_2$ oder Zinnsesquioxyd, und beim Eingießen einer Lsg. von $BiCl_3$ und $SnCl_2$ in KOH, R. SCHNEIDER (*Pogg.* **88**, (1853) 45), MUIR (*J. Chem. Soc.* **32**, (1877) 128). Am besten verfährt man folgendermaßen: Man gießt die salpetersaure Lsg. von 3 T. Bi_2O_3 in schwach überschüssige verd. KOH, süßt das Hydroxyd aus und überträgt es mit luftfreiem W., das 2 % KOH enthält, in eine verschließbare Flasche. Unter gutem Schütteln läßt man in dünnem Strahle langsam eine klare alkal. Lsg. von 1.45 T. $SnCl_2,2H_2O$ zufließen, füllt mit luftfreiem W. auf, verschließt und schüttelt häufig um. Der Nd. ist erst bräunlich, dann gleichmäßig fast schwarz. Durch Dekantieren, erst mit verd. KOH-Lsg., dann mit W. unter Luftabschluß, wird er frei von Sn und geht in reines BiO über, das im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet wird. Wenn die bei der Reduktion verwendete KOH schwächer als 2 %ig ist, bleibt der Nd. locker und flockig, ist sie stärker, so wird er schnell ein dichtes schwarzgraues Pulver. R. SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* [2] **60**, (1898) 524; *C.-B.* **1899**, I, 246). Nach dieser Methode stellten auch W. HERZ u. A. GUTTMANN (*Z. anorg. Chem.* **53**, (1907) 63; *C.-B.* **1907**, I, 1177) BiO dar, verdrängten aber schließlich aus dem feuchten Nd. das W. durch A. und diesen durch Ae.; letzterer wurde im Vakuum verdunstet. Bei der Behandlung von Bi_2O_3 oder basischem Wismutnitrat mit einer auch verd. Lsg. von $SnCl_2$ bei gewöhnlicher Temperatur entsteht ein basisches Bismutostannat, $Bi_4SnO_8,3H_2O$, als gelbes zusammenbackendes Pulver, welches von KOH unter Abscheidung von schwarzem BiO zersetzt wird; durch dreimalige Wiederholung dieser Operation kann das Zinn bis auf sehr kleine Mengen entfernt werden. Aus der Lsg. des gelben Bismutostannates in Mineralsäuren wird durch KOH ein schwarzer Nd., zinnhaltiges BiO, gefällt. Beim Erwärmen mit $SnCl_2$-Lsg. wird das gelbe Stannat schwarz, vermutlich unter Uebergang in ein Gemenge niederer Oxyde von Bi und Sn. BiOCl wird durch $SnCl_2$ nicht verändert. SCHIFF. Nach VOGEL erhält man beim Erhitzen von basischem Wismutnitrat mit $SnCl_2$-Lsg. ein schwarzes Pulver, welches beim Erhitzen mit gelbgrüner Flamme zu Bi_2O_3 verglimmt und in h. HCl l. ist. Es enthält, nach BERZELIUS (*Lehrbuch* **2**, 574) und ARPPE (*Pogg.* **64**, (1845) 237), stets Sn, von dem es nicht befreit werden kann. — Beim Vermischen von mäßig verdünnten, neutralen (mit Weinsäure bereiteten) Lsgg. von $SnCl_2$ und Wismuttartrat bei gewöhnlicher Temperatur bleibt die Fl. zunächst vollkommen klar und farblos, wird dann allmählich gelb und schließlich braun; erhitzt man, so entsteht in den konz. Lsgg. ein mehr oder weniger dunkler Nd., während verdünnte nicht gefällt werden; waren die Lsgg. alkal., so tritt sogleich Braunfärbung ein. Aus dem braunen Nd., der eine Verb. von SnO_2, Weinsäure und BiO darstellt, gelingt es nicht, das BiO abzuscheiden. Fügt man zu der dunkelbraunen Lsg., welche so verd. ist, daß beim

Erhitzen nur ein schwacher Nd. entsteht, soviel KOH, daß wieder Lsg. eintritt, und dann irgend ein neutrales Salz ($NaCl$, Na_2SO_4, Na_2CO_3), so wird ein dunkelbrauner, voluminöser Nd. gefällt, der ein Bismutostannat der Formel $Bi_2SnO_4,6H_2O$ darstellt; benutzt man eine Zinnsesquioxydlsg., so entsteht unter denselben Umständen ein braunes Stannat der Zus. $BiSnO_3,2H_2O$. Diese Stannate werden von KOH nur dann vollständig zersetzt, wenn sie bei gewöhnlicher Temp. dargestellt werden; ist dies nicht der Fall, so ist SnO_2 in dem abgeschiedenen BiO enthalten. SCHNEIDER. — Die B. des BiO nach der SCHNEIDER'schen Darstellungsweise geht vor sich nach: I. $Bi_2O_3 + SnO = SnO_2 + 2BiO$. Wendet man einen Ueberschuß von $SnCl_2$ zur Reduktion an, so entsteht kein BiO sondern elementares Bi nach: II. $Bi_2O_3 + 3SnO = 3SnO_2 + 2Bi$. VANINO u. TREUBERT (*Ber.* **31**, (1898) 1113), SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* [2] **58**, (1898) 562; *C.-B.* **1899**, I, 408). — VANINO u. TREUBERT (*Ber.* **31**, (1898) 2267; **32**, (1899) 1072) und LOTTERMOSER (*Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge* (von AHRENS) Bd. **6**, Heft 5 u. 6) nehmen an, daß die Einw. von $SnCl_2$ auf Bi_2O_3 in alkal. Lsg. stets (also auch bei Ueberschuß an Bi_2O_3) nach Gleichung II. verläuft, und daß die braune Lsg. elementares Bi kolloidal gelöst enthält (vgl. unter „Kolloidales Wismut", S. 942). Eine Nachprüfung der SCHNEIDER'schen Darstellungsweise durch HERZ u. GUTTMANN (*Z. anorg. Chem.* **53**, (1907) 63; *C.-B.* **1907**, I, 1177) ergab indes, daß bei Anwendung von 1 Mol. $SnCl_2$ auf 1 Mol. Bi_2O_3 zur Reduktion tatsächlich BiO nach Gleichung I) entsteht. — Beim Erwärmen der gemischten, alkal., mit Weinsäure dargestellten Lsgg. von SnO und Bi_2O_3 entsteht Braunfärbung noch in einer Fl., welche 1 T. Bi auf 210000 T. enthält. MUIR (*J. Chem. Soc.* **32**, (1877) 45). — 2. Das basische Wismutoxalat $(BiO)_2C_2O_4$ zerfällt beim Erhitzen glatt nach: $(BiO)_2C_2O_4 = 2BiO + 2CO_2$. S. TANATAR (*Z. anorg. Chem.* **27**, (1901) 437; *C.-B.* **1901**, II, 332); vgl. auch HEINTZ (*Pogg.* **63**, (1844) 60). Eine einseitig zugeschmolzene trockene Bombenröhre wird zur Hälfte mit dem Oxalat (über dessen Darst. s. „Wismut u. Kohlenstoff") gefüllt, dann mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden, durch welche die Röhre evakuiert werden kann, und schließlich im Luftbade erhitzt. Bei 15 mm Druck und 18° C wird die Zers. merklich, bei 245 bis 250° geht sie zu Ende. Man läßt den Rohrinhalt unter Luftabschluß erkalten. Erhitzt man zu hoch, so erhält man anstatt BiO ein Gemenge von 1 Mol. Bi und 1 Mol. Bi_2O_3. W. HERZ u. GUTTMANN (*Z. anorg. Chem.* **53**, (1907) 63). — 3. Beim Erhitzen von Bi_2O_3 im Wasserstoffstrome auf 265°. P. MUIR (*J. Chem. Soc.* **39**, (1881) 21). — 4. Beim Erhitzen von Kaliumwismutsulfat im Wasserstoffstrom etwas über 300°; unter 300° verflüchtigen sich nur H_2O und H_2SO_4, über 300° außerdem noch SO_2. Der Rückstand besteht aus BiO, dem Bi_2S_3 beigemengt ist. SCHNEIDER. — 5. Wahrscheinlich bei der Einw. von KCN-Lsg. auf $Bi(OH)_3$ in der Wärme. HILGER u. VAN SCHERPENBERG. — 6. Beim Schmelzen von Bi_2O_3 mit Phosphorsalz auf Kohle vor dem Lötrohr in der Reduktionsflamme erhält man ein klares Glas, welches beim Erkalten schwarz wird. BERZELIUS. S. hierzu VANINO u. TREUBERT (*Ber.* **31**, (1898) 1117). — Verschiedene erfolglose Versuche zur Darst. dieses Oxydes sind noch gemacht worden. So suchte ARPPE (*Pogg.* **64**, (1845) 237) durch Reduktion alkal. Bi_2O_3-Lsgg. mit Traubenzucker BiO darzustellen; dabei wird indes Bi abgeschieden, SCHNEIDER, LÖWE (S. 938); ARPPE selbst erhielt einen schwarzen, größtenteils aus Wismutoxyd bestehenden Nd. — Beim Erhitzen von Wismutphosphat im Wasserstoffstrom erhält man Phosphorwismut. HEINTZ (*Pogg.* **63**, (1844) 567). — Auch beim Erhitzen von Kaliumwismuttartrat und ähnlichen Verbb. im Wasserstoffstrom erhält man nur schwer BiO. SCHNEIDER.

Eigenschaften. — Nach 1) dargestellt, schwarzgraues oder schwarzes, schweres, u. Mk. mehr oder weniger kristallinisches Pulver, das unter dem Polierstahl keinen metallischen Strich gibt. Enthält im Vakuum oder bei 100° getrocknet noch etwa 1 % H_2O, wonach es möglicherweise das Hydrat $8BiO,H_2O$ darstellt. Durch Erhitzen im CO_2-Strome, SCHNEIDER, auf 120°, HERZ u. GUTTMANN, erhält man es wasserfrei und von hellgrauer Farbe. — Nach 2) dargestellt schwarzes Pulver, TANATAR, etwas hygroskopisch, HERZ u. GUTTMANN. — Spez. Gew. des nach 1) dargestellten (reineren) Präparates 7.88 bis 7.9 (bei Zimmertemperatur), HERZ u. GUTTMANN, des nach 2) dargestellten 7.153 bis 7.201 bei 19°, TANATAR, 7.24 bis 7.28 bei Zimmertemperatur für das über H_2SO_4 getrocknete, 7.55 bis 7.60 für das ganz entwässerte BiO. HERZ u. GUTTMANN. Wenn das BiO, wie VANINO u. TREUBERT und LOTTERMOSER annehmen, ein Gemenge von gleichen Molekülen Bi und Bi_2O_3 wäre, so müßte sein spez. Gew. 8.653, TANATAR, 8.91, HERZ u. GUTTMANN, betragen. Für ein inniges Gemenge von kolloidalem

Bi (dargestellt nach LOTTERMOSER, s. S. 943) und Bi_2O_3 fanden HERZ u. GUTTMANN in der Tat 8.9. Auch thermochemische Gründe sprechen dafür, daß BiO eine einheitliche Verb. und kein Gemenge von Bi und Bi_2O_3 ist. TANATAR. — Das im Vakuum getrocknete BiO oxydiert sich an der Luft nur in geringem Maße, SCHNEIDER, es ist luftbeständig, MUIR, TANATAR. In feuchtem Zustande — von der Darst. her — umgibt es sich an der Luft rasch mit einer weißen Schicht von Bismutihydroxyd. SCHNEIDER, SCHIFF; dabei wird Wärme entwickelt. MUIR. Ist es einmal getrocknet, so findet die Oxydation, wenn man es befeuchtet, nur langsam statt. MUIR. — Geht beim Erhitzen an der Luft augenblicklich unter Verglimmung in Bi_2O_3 über, SCHNEIDER, TANATAR; der Vorgang ist nicht von einer Glimmerscheinung begleitet, MUIR. Das im CO_2-Strom geglühte BiO geht beim Erhitzen an der Luft nur langsam in Oxyd über. SCHNEIDER. Nach HERZ u. GUTTMANN und nach TANATAR geht BiO in ein Gemenge von Bi und Bi_2O_3 über, wenn es in einer CO_2-Atmosphäre zu hoch (über den Schmp. des Bi) erhitzt wird. — Die Oxydation beim Erhitzen an der Luft beginnt bei 180° unter langsamer Aenderung der Farbe und ist bei 220° noch nicht vollständig; beim Erhitzen im Sauerstoffstrom fängt sie bei 140° an und ist bei 240° vollendet. H reduziert bei 300 bis 310°, CO bei 250°. MUIR (*J. Chem. Soc.* **39**, (1881) 28). — Unter W. zersetzt es sich sehr langsam, rascher in kochendem. Es reduziert beim Erwärmen FEHLING'sche Lsg. und $KMnO_4$. TANATAR (*Z. anorg. Chem.* **27**, (1901) 437). Bei der Einw. von h. verd. Säuren entstehen unter Abscheidung von Bi Bismutisalze, SCHNEIDER, z. B. nach: $3BiO + 6HCl = 2BiCl_3 + 3H_2O + Bi$. TANATAR. Beim Kochen mit mäßig konz. KOH, oder alkal. Lsg. von Weinsäure oder Glycerin scheidet sich Bi aus. SCHNEIDER, MUIR. Beim Erhitzen mit KOH und Br geht es rasch in Bi_2O_3 und fernerhin in Wismutsäure über; alkal. $KMnO_4$ oxydiert zu Tetroxyd und Pentoxyd. MUIR.

Das BiO ist eine (schwache) Base; seine Salze (das Sulfür BiS und einige Halogenide) sind sehr unbeständig und zum Teil noch nicht rein dargestellt. — Stannate und Tartrate bilden sich nur beim Auftreten des BiO in statu nascendi. SCHNEIDER, SCHIFF.

		Berechnet von SCHNEIDER.	SCHNEIDER (1899). Nach 1).		SCHIFF. Nach 1).
Bi	208.0	92.85	92.86	92.74	92.73
O	16	7.15	7.13	7.26 (Diff.)	
BiO	224.0	100.00	99.99	100.00	

Für $8BiO,H_2O$ ber. 1.00% H_2O; gef. 1.01% (im Mittel). SCHNEIDER.

C. Bi_2O_3. Wismuttrioxyd. Bismutioxyd, Wismutoxyd. — Findet sich in der Natur unrein als Wismutocker.

Uebersicht: a) Bildung, S. 953. — b) Darstellung, S. 953. — c) Physikalische Eigenschaften, S. 954. — d) Chemisches Verhalten, S. 955. — e) Verbindungen. I. Mit Wasser. α) BiO_3H_3, S. 956. — β) $Bi_2O_5H_4$, S. 956. — γ) BiO_2H, S. 956. — δ) Wismuthydroxydhydrosol, S. 957. — II. Mit Säuren. Bismutisalze. 1. Allgemeines, S. 957. — 2. Verhalten der wäßrigen Lösungen. α) Bei der Elektrolyse, S. 958. — β) Gegen Metalloide und deren Verbb., S. 958. — γ) Gegen Metalle, S 959. — δ) Gegen Hydroxyde und Karbonate, S. 959. — ε) Gegen verschiedene Salze, S. 959. — ζ) Gegen organische Verbb., S. 960.

a) *Bildung.* — 1. Aus Wismut s. oben, S. 943. — 2. Bleibt beim Glühen von Wismutkarbonat, -sulfat und -nitrat zurück. — 3. Bildet sich beim Erhitzen von BiO an der Luft (s. oben).

b) *Darstellung.* — 1. Man erhitzt geschmolzenes Bi so lange an der Luft unter beständigem Umrühren, bis es vollständig in ein braungelbes Pulver verwandelt ist. — 2. Man glüht (basisches) Nitrat, bis es an Gewicht nicht mehr abnimmt. LAGERHJELM, SCHNEIDER, CLASSEN (s. unter „Atomge[illegible] [illegible]7). — Durch Schmelzen von gewöhnlichem pulverförmigem

Oxyd mit KOH, JACQUELAIN, NORDENSKIÖLD (*Pogg.* **114**, (1861) 622), und beim Kochen von Wismuthydroxyd mit KOH oder NaOH, STROMEYER (*Pogg.* **26**, (1832) 533), FRÉMY, erhält man das Bi_2O_3 in Kristallen. Auch der durch KCN (2.5 bis 3 T.) in einer Lsg. von $Bi(NO_3)_3$ (1 T.) in möglichst wenig HNO_3 hervorgebrachte, braunrote Nd. wird durch $^1/_4$ stündiges Kochen in der Reaktionsflüssigkeit und durch nachfolgende wiederholte Behandlung mit sd. Kalilauge kristallinisch. P. MUIR u. A. HUTCHINSON (*J. Chem. Soc.* **55**, 143; *J. B.* **1889**, 522).

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Der Wismutocker kommt nicht kristallisiert vor; er tritt derb, eingesprengt, als Ueberzug und in Pseudomorphosen nach Bismutit und Nadelerz auf; der Bruch ist uneben, erdig; sehr weich und zerreiblich; spez. Gew. 9.22. CARNOT; grau bis gelb, auch grün, undurchsichtig. — Die durch Schmelzen des pulverförmigen Oxydes mit KOH sich bildenden Kristalle stellen gelbe durchscheinende Prismen des rhombischen Systems dar. a : b : c = 0.817 : 1 : 1.064. Kombination des vorherrschenden Prismas {110}, mit {011} am Ende, selten mit {332}, {034}, {031}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *78°28′; (011) : (0$\bar{1}$1) = 93°34′. NORDENSKIÖLD. Umwandlungspunkte: GUERTLER (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 222); GROTH (*Chem. Kryst.* I, 100, 109). — Das dunkelgraue, kristallinische Pulver, welches man durch Kochen des durch KCN in einer Lsg. von $Bi(NO_3)_3$ erzeugten Nd. mit KOH erhält, besteht aus regulären Tetraedern. Die Farbe ist einer geringen Verunreinigung mit einer Kohlenstoff-Stickstoffverb. zuzuschreiben; beim Erhitzen wird dieses Oxyd unter Beibehaltung seiner Form gelb, ebenso beim Erhitzen mit Kalilauge. Kocht man es sehr lange mit starker KOH, so gehen die Tetraeder in (vermutlich rhombische), stark mit SiO_2 verunreinigte Nadeln über. MUIR u. HUTCHINSON.

Nach 1) und 2) blaß citronengelbes Pulver, welches beim Erhitzen vorübergehend orangegelb und rotbraun wird. Ist (ganz rein) unempfindlich gegen Licht. R. SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* [2] **23**, (1881) 86). Zwei Proben desselben Oxydes, dargestellt aus durch Destillation von Ag befreitem $BiCl_3$, von denen die eine 14 Tage lang im Dunkeln, die andere ebenso lang im Licht am Fenster aufbewahrt worden war, ließen keinen Unterschied in der Farbe erkennen; bei der dem Lichte ausgesetzten Probe erschien das Gelb etwas gesättigter als bei der anderen. Die von OTTO (GRAHAM-OTTO, 5. Aufl. von MICHAELIS, II, 621 Anm.) beobachtete Dunkelung des Oxyds im Licht ist wahrscheinlich einem geringen, häufig vorkommenden Gehalte an AgCl des zur Darst. verwendeten basischen Nitrates zuzuschreiben. SCHNEIDER. H. SCHIFF (*Ann.* **119**, (1861) 335 Anm.) fand, daß das schön gelbe Bi_2O_3, welches man beim Erhitzen von $Bi(OH)_3$ erhält, das sich bei der Oxydation von feuchtem BiO gebildet hatte, im Lichte bald mißfarbig wird. — Spez. Gew. von geschmolzenem, durch Erhitzen von basischem Nitrat dargestelltem, ganz reinem Bi_2O_3: 9.044, CLASSEN, von ebenso dargestelltem (geschmolzenem?) 8.968, POL. BOULLAY, 8.868 bei 4°. SCHRÖDER (*J. B.* **1879**, 31), 8.08 bis 8.21, CLARKE, 8.173, KARSTEN, von tetraedrischem 8.828 bei 25°, MUIR u. HUTCHINSON. — Schmilzt in starker Rotglühhitze, zwischen 655° und 710°, CARNELLEY u. WALKER (*J. Chem. Soc.* **53**, (1888) 86), und erstarrt beim Erkalten zu einer kristallinischen Masse. FUCHS (*Schw.* **67**, (1833) 429). Schmilzt auf dem Gebläse zu einer bernsteingelben Fl.; auf dem Bunsenbrenner bringt man es nicht zum Schmelzen. F. W. SCHMIDT (*Ber.* **27**, (1894) 236). Beim Schmelzen im Porzellantiegel mischt sich SiO_2 bei, und die dunkelbraune Fl. erstarrt zu einem gelblichen, durchsichtigen Glase von D.[4] 8.449. LE ROYER u. DUMAS. Nach GUERTLER (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 222; *C.-B.* **1903**, II, 1268) kristallisiert das geschmolzene Bi_2O_3 bei 820 ± 2° (Modifikation I); bei weiterer Abkühlung auf 680 ± 2° erglüht die kristallisierte Masse, indem sie sich in eine andere Modifikation umwandelt (Modifikation II), während die Temperatur auf 704 ± 4° steigt. Das in einem Porzellantiegel geschmolzene Bi_2O_3 nimmt SiO_2 auf und erstarrt in langen, hellgelben, nadelförmigen Kristallen (Modifikation III). Diese Modifikation zeigt kei[illegible] [illegible]ndlungspun[illegible] [illegible] Farbe von II ist in Stücken braun, im [illegible] [illegible]un, [illegible] [illegible]braun; die

Kristalle von III) sind hellgelb, als Pulver grauweißlich. Das spez. Gew. von II) ist 8.20 ± 0.10, das von III) 8.55 ± 0.05. Die Lösungsgeschwindigkeit der beiden Modifikationen in Säuren ist verschieden. Modifikation I) kann bei gewöhnlicher Temperatur nicht erhalten werden. GUERTLER. — Bi_2O_3 verflüchtigt sich bei sehr hoher Temperatur; es ist beim Erhitzen über den Schmp. auf dem Gebläse etwas flüchtig. W. HEMPEL (*Z. anal. Chem.* **20**, (1881) 499); G. BAILEY (*J. Chem. Soc.* **51**, (1887) 680). Erleidet bei 1750° noch keine Zersetzung. A. READ (*J. Chem. Soc.* **65**, (1894) 313).

		Berechnet von WEINLAND.	LAGERHJELM. Nach 2).	GMELIN.	SCHNEIDER. Nach 2); Mittel von 14 Analysen.
2Bi	416.0	89.65	89.863	89.67	89.656
3O	48.0	10.35	10.137	10.33	10.344
Bi_2O_3	464.0	100.00	100.000	100.00	100.000

LÖWE. Nach 2); Mittel von 2 Analysen.	MARIGNAC. Durch Reduktion von Wismutoxyd; Mittel von 6 Analysen.	CLASSEN. Nach 2); Mittel von 9 Analysen.
89,65	89 68	89,696
10.35	10 32	10.304
100.00	100.00	100.000

Die Ermittlung der Zusammensetzung des Oxyds von LAGERHJELM, SCHNEIDER, LÖWE, MARIGNAC, CLASSEN diente zur Bestimmung des Atomgewichts des Wismuts (s. oben S. 947).

Einen *Wismutocker* vom Fichtelgebirge fand SUCKOW (RAMMELSBERG, *Mineralchem.*, 2. Aufl. **1**, 162) bestehend aus: 96.5 % Bi_2O_3, 1.5 % As_2O_3, 2 % Fe_2O_3; ein solcher von MEYMAC zeigte folgende Zusammensetzung: 96.70 % Bi_2O_3, 0.55 PbO, 0.16 Fe_2O_3, 0.15 SO_3, 0.13 As_2O_5, 0.22 Sb_2O_5, 0.20 HCl, 0.68 CO_2, 0.95 H_2O. CARNOT (*Compt. rend.* **79**, 478; *J. B.* **1874**, 1246).

d) *Chemisches Verhalten.* — Wird beim Erhitzen im Wasserstoffstrom zu Metall reduziert. Die Reduktion findet erst bei einer Temperatur statt, bei welcher geringe Mengen des Oxydes sich verflüchtigen; dabei verwandelt sich das Oxyd zunächst in ein graues Pulver — vermutlich ein Gemenge von Bi_2O_3 mit fein verteiltem Bi — und erst bei fortgesetztem Erhitzen schmilzt das Bi zu Kugeln zusammen. R. SCHNEIDER (*Pogg.* **82**, (1851) 312). Auch nach MARIGNAC wird das zuerst entstehende schwarzgraue Pulver nur schwer vollständig reduziert (s. oben unter „Atomgewicht", S. 947). Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 300° wird etwas weniger O entzogen, als dem BiO entspricht. MUIR (*J. Chem. Soc.* **39**, (1881) 28). — Ozon oxydiert zu Bi_2O_5; bei Ggw. von Alkali entsteht Bismutat. MAILFERT (*Compt. rend.* **94**, (1882) 863; *J. B.* **1882**, 224). — Kohle reduziert leicht schon vor dem Lötrohr zu Metall; die Reduktion durch CO, GMELIN (5. Aufl.), beginnt bei etwa 200°, MUIR. Methan reduziert erhitztes Bi_2O_3 langsam aber vollständig, W. MÜLLER (*Pogg.* **122**, (1864) 145), ebenso KCN beim Schmelzen, H. ROSE (*Pogg.* **90**, (1853) 199); ist im letzteren Falle As zugegen, so verflüchtigt sich dieses teilweise. H. ROSE. Aluminiumkarbid, Al_4C_3, reduziert zu Metall. J. N. PRING (*J. Chem. Soc.* **87**, 1530; *C.-B.* **1905**, II, 1714). — Beim Schmelzen mit S entsteht Bi_2S_3. Erhitzt man das Oxyd in einem Strom von H_2S, so erhält man unter Verflüchtigung von W. und S schwarzes Sulfid der Zus. Bi_4S_3; ber. 89.64 % Bi, 10.36 % S; gef. 89.2 % Bi, 10.4 % S. SCHUMANN (*Ann.* **187**, (1877) 313). — Vgl. „Wismut und Schwefel". — Beim Schmelzen mit KSCN bildet sich unter Gasentw. mikrokristallinisches Bi_2S_3, nach langem, intensivem Erhitzen $K_2Bi_2S_4$. MILBAUER (*Z. anorg. Chem.* **42**, (1905) 433; *C.-B.* **1905**, I, 358). — Wird durch Erhitzen im Chlorstrom in $BiCl_3$ verwandelt; daneben bildet sich in geringer Menge $Bi_3O_2Cl_3$. Beim Erhitzen im Bromdampf entsteht $Bi_{11}O_{13}Br_7$ neben wenig $BiBr_3$. S. unter „Wismut und Chlor, bzw. Brom". MUIR. — Verändert sich nicht beim Erhitzen im Stickstoffstrom auf Rotglut. MUIR (*J. Chem. Soc.* **31**, (1877) 647). — Wird beim Erhitzen in einem Strom von trockenem

NH_3 zu Metall reduziert, MUIR (*J. Chem. Soc.* **31**, (1877) 28), besonders bei Ggw. von met. Ag und Quarzsand, GUTBIER u. BIRCKENBACH (s. unter „Atomgewicht", S. 948), ebenso beim Erhitzen mit NH_4Cl unter Verpuffung, FRESENIUS. — Beim Erhitzen mit PCl_3 im Rohr auf 160° bilden sich $BiPO_4$, $POCl_3$ und BiOCl einerseits und andererseits $BiCl_2$. MICHAELIS (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, (1871) 454). — Wird Bi_2O_3 mit $SiCl_4$ im Rohr erhitzt, so bildet sich $BiCl_3$ unter Abscheidung von SiO_2; die Rk. ist indessen auch bei 44-stündigem Erhitzen auf 270° bis 280° unvollständig. RAUTER (*Ann.* **270**, (1892) 251). — Zersetzt Silikate beim Schmelzen. W. HEMPEL (*Z. anal. Chem.* **20**, (1881) 496). — Wird von K und Na schon bei mäßigem Erhitzen unter schwacher Feuererscheinung zu Metall reduziert. GAY-LUSSAC und THÉNARD. Alkal. Stannolsg. führt in schwarzes BiO bzw. (wenn im Ueberschuß zugesetzt) in Bi über (s. S. 942 u. 951). $KMnO_4$ in alkal. Lsg. wirkt nur wenig oxydierend, MUIR (*J. Chem. Soc.* **39**, (1891) 27); umgekehrt wird MnO von Bi_2O_4 in salpetersaurer Lsg. in Permangansäure verwandelt. BARFOED (S. 239), L. SCHNEIDER (*Monatsh.* **1888**, 242).

e) *Verbindungen des Bi_2O_3. I. Mit Wasser. Wismuthydroxyde.* — Bi_2O_3 geht weder an feuchter Luft noch unter W. in Wismuthydroxyd über. MUIR, HOFFMEISTER u. ROBBS (*J. Chem. Soc.* **39**, (1881) 24).

α) $Bi_2O_3,3H_2O$ bzw. $Bi(OH)_3$. — Diesen Wassergehalt besitzt das aus Lsgg. von $Bi(NO_3)_3$ durch NH_3 in der Kälte gefällte und an der Luft getrocknete Hydrat. CARNELLEY u. WALKER (*J. Chem. Soc.* **53**, (1888) 86). Man gießt eine Lsg. von $Bi(NO_3)_3$ in möglichst wenig HNO_3 in überschüssige starke NH_3-Lsg., wäscht den Nd. zunächst mit reinem W., dann mit W., dem etwas Na_2CO_3 zugesetzt wurde, und schließlich wieder mit Wasser. P. MUIR u. D. CARNEGIE (*J. Chem. Soc.* **51**, (1887) 79). — Weißes Pulver. Verliert das H_2O beim Erhitzen ganz gleichmäßig; bei 415° enthält es eine dem Metahydrat, $HBiO_2$, entsprechende Wassermenge, welche sich bei 600° vollends verflüchtigt. CARNELLEY u. WALKER. Nach MUIR (*J. Chem. Soc.* **39**, (1881) 24) verlieren die Hydrate schon bei 100° ihr H_2O vollständig. Vgl. unten γ). Die Bildungswärme beträgt: 2Bi (fest) + 3 O (gasförmig) + $3H_2O$ (flüssig) = $2Bi(OH)_3$ (fest) + 2·68.9 Kal. J. THOMSEN (*Ber.* **16**, (1883) 42).

β) $Bi_2O_3,2H_2O$ bzw. $Bi_2O_5H_4$. — Bildet den bei der Fällung einer mit SO_2 behandelten Lsg. von Bi_2O_5 in HCl durch KOH erhaltenen Nd. und entsteht auch bei der Zers. von Bi_2O_5 und Bi_2O_4 unter W., namentlich im Sonnenlicht. — Schwach gelblich-weißes Pulver. Besitzt obigen Wassergehalt nach dem Trocknen über H_2SO_4 im Vakuum. Berechnet: 92.80% Bi_2O_3, 7.20% H_2O; gefunden: 92.07% Bi_2O_3, 6.68% H_2O. P. MUIR (*J. Chem. Soc.* **31**, (1877) 648; *J. B.* **1877**, 282).

γ) Bi_2O_3,H_2O bzw. BiO.OH — 1. Man gießt eine Lsg. von $Bi(NO_3)_3$ in KOH, digeriert den entstandenen Nd. bei sehr mäßiger Wärme in der Reaktionsflüssigkeit, wäscht ihn hernach mit W. und trocknet ihn bei 100°. Schon bei 70 bis 80° geht das Hydroxyd in der alkal. Fl. in gelbes Oxyd über. ARPPE (*Pogg.* **64**, (1845) 237). Bei Anwendung von $BiCl_3$ wird gleichzeitig Wismutoxychlorid niedergeschlagen. STROMEYER. — Wenn man $Bi(NO_3)_3$ oder $BiCl_3$ mit NH_3 oder Alkali zersetzt, erhält man immer Hydroxyde, welche noch schwankende Mengen von NO_3 bzw. Cl enthalten. Um $HBiO_2$ frei von „Subsalzen" zu gewinnen, fällt P. THIBAULT (*J. Pharm. Chim.* [6] **12**, (1900) 559; *C.-B.* **1901**, I, 165) alkal. Wismuttrioxydlsgg. mit Säure. Man löst z. B. 20 g $Bi(NO_3)_3$ in 30 g Glycerin (von 30° Bé) und 100 g dest. W., trägt diese Lsg. in KOH ein und setzt dann soviel H_2SO_4 zu, daß die Fl. noch schwach alkal. reagiert. Der weiße gelatinöse Nd. wird durch Dekantieren gewaschen; er ist frei von Säure, ändert sich am Lichte nicht und ist l. in Säuren. Im Vakuum, über H_2SO_4 oder bei 100 bis 105° getrocknet ist er ein weißes Pulver von der Zus. Bi_2O_3,H_2O. THIBAULT. — 2. Wird beim Versetzen einer mit SO_2 behandelten Lsg. von Bi_2O_5 in H_2SO_4 mit KOH gefällt. MUIR. — 3. Bildet sich bei der Oxydation von feuchtem BiO an der Luft. SCHIFF

(s. S. 953). Nach Muir (*J. Chem. Soc.* **39**, (1881) 25) entsteht hierbei das Hydrat β). — Weißes Pulver. Löst sich in frisch gefälltem Zustande in einer Lsg. von NH_4Cl. Brett (*Phil. Mag.* **10**, 98 u. 335). — $HBiO_2$ ist eine Base; es fällt aus Lsg. von Al-, $\overset{III}{\mathrm{Cr}}$- und $\overset{III}{\mathrm{Fe}}$-Salzen das betreffende Hydroxyd; Cu-, Zn-, $\overset{II}{\mathrm{Fe}}$-, Ni-, Co-, Mn- und Pb-Salze werden nicht verändert. Lebaigue (*J. Pharm.* [3] **39**, 51; *J. B.* **1861**, 271). Nach Aloy (*Bull. soc. chim.* [3] **27**, (1902) 136; *C.-B.* **1902**, I, 849) sind die Angaben Lebaigue's nicht zutreffend; BiO_2H fällt vielmehr die meisten Metalle als Oxyde oder basische Salze aus ihren Lsgg. — Bei der Einw. verschiedener Oxydationsmittel auf das in KOH verteilte Hydroxyd entstehen höhere Oxyde des Bi. Alkal. Stannolsg. verwandelt in schwarzes BiO. F. W. Schmidt. Vgl. auch S. 951.

	Berechnet von Thibault.	Thibault. Nach 1).	Arppe. Nach 1).	Muir. Nach 2).
Bi_2O_3	96.30	95.47 bis 96.36	96.34	96.70
H_2O	3.70	4.53 „ 3.64	3.66	
2BiO(OH)	100.00	100.00 100.00	100.00	

δ) *Wismuthydroxydhydrosol.* — Aus sauren Wismutnitratlsgg. entsteht bei bestimmter Konzentration der Säure auch bei noch so starker Verdünnung mit W. kein Nd. eines basischen Salzes, entweder weil letztere gelöst bleibt, oder weil durch die Hydrolyse neben HNO_3 eine kolloidal gelöste Wismuthydroxydverbindung gebildet wird. Werden aus einer derartigen Lsg. die Elektrolyte durch Dialyse entfernt, so bleibt eine Pseudolösung von Wismuthydroxyd zurück. — Wismuthydroxydhydrosol wird durch dreitägige Dialyse einer Lsg. von drei g reinem Bismutum subnitricum des Handels in 5 ccm HNO_3 und 100 ccm W. erhalten. Die Lsg. ist im durchfallenden Lichte völlig klar, im auffallenden Lichte ganz schwach opalisierend; ihre Rk. ist neutral. 100 ccm hinterlassen beim Eindampfen in einer Platinschale und gelindem Glühen 21 mg Bi_2O_3. Die Lsg. ist fast absolut frei von Nitraten. Leitet man durch die Lsg. des Kolloids einen Starkstrom, so scheint das Kolloid an der Kathode zu gerinnen. Gleichzeitig tritt Elektrolyse ein, und an der Elektrode wird met. Bi in sehr langen, dem Strome schnell entgegenwachsenden schwarzen Fasern ausgeschieden. W. Biltz (*Ber.* **35**, (1902) 4434). — Ueber organische Verbb., die Bi_2O_3 in kolloidaler Form gelöst enthalten: Kalle & Co. (*D. R.-P.* 164663 (1905) u. 172683 (1906); *Pharm. C.-H.* **44**, (1903) 552; *C.-B.* **1906**, I, 513, II, 725).

II. *Mit Säuren. Bismutisalze, Wismuttrioxydsalze.* 1. *Allgemeines.* — In den Wismuttrioxydsalzen fungieren entweder das dreiwertige Bi oder die zweiwertige Gruppe BiOH (von Weinland, 6. Aufl. ds. Handb., als *Bismutoyl* bezeichnet), oder die einwertige, *Bismutyl* genannte, Gruppe BiO als Kation. Man erhält die Salze durch Einw. von Säuren auf Bi_2O_3 oder $HBiO_2$, sowie auf Bi_2S_3, einige (das Sulfat und Nitrat) auch bei der Behandlung von Bi mit der betreffenden Säure. Vanino u. Hartl (*J. prakt. Chem.* [2] **74**, (1906) 142) haben zahlreiche Bismutisalze dargestellt durch Einw. der betr. Säure oder eines Salzes derselben auf Wismutnitrat-Mannitlsg. (Einzelheiten über die Darst. s. bei den betr. Salzen). Sie sind farblos, wenn die Säure ungefärbt ist. Das spez. Gewicht ist bei allen ein hohes. Beim Glühen verlieren sie die Säure, wenn diese flüchtig ist. Sie liefern auf Kohle mit Na_2CO_3, sowie mit Natriumformiat, Nelissen (*Bull. Acad. Belg.* [3] **13**, 258; *J. B.* **1887**, 2379), vor dem Lötrohr ein Metallkorn unter gleichzeitigem gelbem Beschlag der Kohle; der Reduktionsbeschlag ist schwarz, der Oxydationsbeschlag schwach gelblich. Bunsen (*Ann.* **138**, (1866) 277). Durch W. werden die Salze stark hydrolytisch gespalten, wobei sich schwer lösliche basische Salze ausscheiden, sie

her für gewöhnlich nur mit Hilfe von Säuren (HCl, HNO_3) oder wie die Halogenide, mittels konz. Lsgg. von Alkalimetallhalogeniden in Lsg. bringen. Eine neutrale Lsg. erhält man aus Wismuttartrat (1 T.) durch Uebergießen mit h. W. (6 bis 8 T.) und Zusatz von KOH in kleinen Anteilen, wobei der zuerst entstehende Nd. wieder verschwindet, SCHNEIDER (*Pogg.* **88**, (1853) 58), oder durch Versetzen einer Lsg. von $BiCl_3$ in HCl mit einer konz. Lsg. von NaCl oder NH_4Cl und Neutralisation mit Na_2CO_3 bzw. NH_3, CAUSSE (*Compt. rend.* **112**, 1220; **113**, 547; *C.-B.* **1892**, I, 53); die erstere Lsg. kann beliebig mit W. verdünnt werden. SCHNEIDER. — $BiFl_3$ wird von W. weder gelöst, noch zersetzt.

2. *Verhalten der wässerigen (meist salpetersauren oder chlorwasserstoffsauren) Wismuttrioxydsalzlösungen.* α) *Bei der Elektrolyse.* — Bei der Elektrolyse einer salpetersauren Lsg. scheidet sich anfangs etwas Peroxyd an der Anode ab, verschwindet aber allmählich wieder und an der Kathode sammelt sich dann die Gesamtmenge des Bi als schwarze pulverige Masse an. CLASSEN (*Ber.* **14**, (1881) 1626; *Analyse durch Elektrolyse*, 3. Aufl. S. 81). Die Elektrolyse von Wismutnitratlsgg. bei Ggw. anderer Metalle: CLASSEN (*a. a. O.*), E. SMITH u. C. SALTAR (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 414), E. SMITH u. B. MOYER (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 96 u. 270), sowie O. STEEN (*Z. angew. Chem.* **1895**, 534). Weiteres s. unter „Analytisches", S. 871. — Bei der Elektrolyse von Wismutnitratlsgg. bildet sich an der Anode nur e i n Oxyd (bei 1.86 Volt), das der Farbe nach Bi_2O_3 ist. M. BOSE (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 237; *C.-B.* **1905**, I, 1212).

β) *Gegen Metalloide und deren Verbindungen.* — Fügt man zu den Lsgg. W., so werden sie milchig getrübt infolge von Ausscheidung von basischen, in W. mehr oder weniger wl. Salzen; diese lösen sich wieder auf Zusatz von HCl oder HNO_3. Weinsäure verhindert die Fällung durch W. nicht. — H_2O_2 ist in saurer Lsg. ohne oxydierende Wirkung, BERZELIUS; in alkal. (auch ammoniakalischer) Lsg. findet Oxydation zu orangegelbem Bi_2O_5 statt, HASEBROEK (*Ber.* **20**, (1887) 213), zu Wismutperoxyd, JANNASCH (*Ber.* **26**, (1893) 1499 u. 2908; **27**, (1894) 2227; **28**, (1895) 994 u. 1408; *Z. anorg. Chem.* **8**, (1895) 302); nach MORATH u. LORCH bildet sich hierbei nur eine unbedeutende Menge höheres Oxyd (s. S. 962). Der aus Wismutlsgg. in alkal. Fl. durch H_2O_2 erhaltene Körper ist kein höheres Oxyd, sondern $HBiO_2$, RUPP (*Z. anal. Chem.* **42**, (1903) 732); außerdem scheidet sich in geringer Menge basisches Nitrat aus, wenn saure Wismutnitratlsgg. mit Alkali und H_2O_2 versetzt werden. L. MOSER (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 33; *C.-B.* **1906**, II, 1039). — Beim Kochen der (chlorwasserstoffsauren) Lsgg. mit S tritt keine Veränderung ein. VORTMANN u. PADBERG (*Ber.* **22**, (1889) 2644). H_2S fällt schwarzes Bi_2S_3; in sehr stark chlorwasserstoffsaurer Lsg. wird kein Sulfid niedergeschlagen (Unterschied von As_2S_5, vgl. S. 478), NEHER (*Z. anal. Chem.* **32**, (1893) 50). Alkalimetallsulfide fällen ebenfalls Bi_2S_3, unl. in deren Ueberschuß (vgl. „Wismuttrisulfid", S. 976). Aus schwach sauren Lsgg. fällen unzureichende Mengen Natriumhydrosulfit met. Bi, überschüssiges Hydrosulfit fällt Sulfid und S. Aus neutraler oder alkal. Lsg. fällt stets met. Bi. Die Fällung ist vollständig. O. BRUNCK (*Ann.* **336**, (1904) 281; *C.-B.* **1905**, I, 10). — Phosphorwasserstoff erzeugt in schwach salpetersaurer Lsg. schwierig einen Nd. von Wismutphosphid, LANDGREBE (*Schw.* **53**, (1828) 460), in $BiCl_3$-Lsg. einen solchen von Wismutphosphid und BiOCl, KULISCH (*Ann.* **231**, (1885) 349). S. auch unter „Wismut und Phosphor". Phosphorige Säure ist ohne Einw. C. v. USLAR (*Z. anal. Chem.* **34**, (1895) 400). — Durch die Anwesenheit von Hydroxylamin- und Hydrazinsalzen werden die Fällungen der Wismutsalze weder in mineral- oder essigsaurer, noch in natronalkal. oder ammoniakalischer Lsg. beeinflußt. KNOEVENAGEL u. EBLER (*Ber.* **35**, (1902) 3055; *C.-B.* **1902**, II, 1152).

γ) Gegen Metalle. — Magnesium, COMMAILLE (*Compt. rend.* **63**, (1866) 556), SEUBERT u. SCHMIDT (*Ann.* **267**, (1892) 238), FAKTOR (*Pharm. Post* **38**, (1904) 153; *C.-B.* **1904**, II, 1305), Zn, Cd, Sn, Pb, Eisen, FISCHER (*Pogg.* **8**, (1826) 497), Mangan, PRELINGER (*Monatsh.* **1893**, 369), schlagen aus ihnen das Bi metallisch nieder. Zn, Cd, Sn und Fe reduzieren schnell und vollständig, und zwar die beiden ersteren unter lebhafter Gasentw., die letzteren ruhig. Wenn die freie Säure des Bi-Salzes gesättigt ist, fällt basisches Salz nieder, welches sehr langsam vollends zersetzt wird. Das abgeschiedene Bi bildet ein schwarzgraues, nicht metallglänzendes Pulver. FISCHER. Mg und Zn fällen in chlorwasserstoffsaurer Lsg. nicht ganz vollständig, SEUBERT u. SCHMIDT, Fe fällt vollständig, STARTING (*Arch. Pharm.* [3] **7**, (1875) 10). Die Wrkg. des Pb hört nach einiger Zeit auf, FISCHER; die Fällung in salpetersaurer Lsg. nach PATERA (*Z. anal. Chem.* **5**, (1866) 226) und diejenige in essigsaurer nach ULLGREN (H. ROSE, *Anal. Chem.* 6. Aufl., 166) sind unvollkommen. O. STEEN (*Z. angew. Chem.* **1895**, 531). Cu scheidet das Bi nur sehr langsam und unvollständig aus, JACQUELAIN; in einer Lsg. von 1 T. basischem Nitrat in 500 T. verd. HCl bedeckt sich Cu sogleich mit einer grauen Metallhaut, welche allmählich zu kleinen blättrigen Kristallen anwächst; beim Erwärmen setzt sich die Gesamtmenge des Bi an das Cu; auch in noch verdünnteren Lsgg. erfolgt Reduktion. REINSCH (*J. prakt. Chem.* **24**, (1841) 248). Umgekehrt löst sich Bi in einer kochenden $CuCl_2$-Lsg. unter Entfärbung auf, vermutlich infolge der B. von Cu_2Cl_2. SCHNEIDER (*Pogg.* **93**, (1854) 312).

δ) Gegen Hydroxyde und Karbonate. — Alkalimetall- sowie Erdalkalimetallhydroxyde und NH_3 fällen weißes Hydroxyd, welches beim Kochen in der alkal. Fl. in gelbes Oxyd übergeht; A. STROMEYER (*Pogg.* **26**, (1832) 553); JACQUELAIN; beim NH_3 ist dies nicht der Fall. HASEBROEK (*Ber.* **20**, (1887) 213). Der Nd. ist in überschüssigem Alkali selbst beim Kochen unl., STROMEYER; er ist in konz. Alkalien (30 bis 50 %iger NaOH) etwas löslich. KNOEVENAGEL u. EBLER (*Ber.* **35**, (1902) 3055; *C.-B.* **1902**, II, 1152). Bei der Fällung chlorwasserstoffsaurer Lsgg. wird BiOCl mit niedergeschlagen, welches nur durch längeres Erhitzen mit KOH vollständig zersetzt werden kann. H. ROSE. In glycerinhaltiger NaOH ist dagegen $Bi(OH)_3$ löslich, J. LÖWE (*Z. anal. Chem.* **22**, (1883) 498), ebenso läßt sich mit Hilfe von Weinsäure eine alkal. Wismutoxydlsg. darstellen, H. ROSE (*Anal. Chem.* I, 939); SCHNEIDER (s. oben); NYLANDER (*Z. physiol. Chem.* **8**, 175; *Z. anal. Chem.* **23**, (1884) 440); SCHMUCKER (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 206), und mit Citronensäure; E. SMITH u. FRANKEL (*Am. Chem. J.* **12**, (1890) 428); LOTTERMOSER (s. S. 943); ROSENHEIM u. VOGELSANG (*Z. anorg. Chem.* **48**, (1906) 208); zur Darst. einer solchen Lsg. mischt man 2 g basisches Nitrat, 4 g Kaliumnatriumtartrat und 100 g NaOH (von 8 % Na_2O) und filtriert nach einiger Zeit vom ungelösten Nitrat ab. NYLANDER. Erhitzt man diese alkal. Lsgg. mit Traubenzucker, so wird sämtliches Bi_2O_3 zu Bi reduziert. LÖWE. — Alkalimetallkarbonate fällen weißes Bismutylkarbonat, im Ueberschuß etwas l., aus der Lsg. durch Alkali, STROMEYER, durch längeres, mäßiges Erwärmen, H. ROSE, fällbar. $CaCO_3$, LIEBIG (*Mag. Pharm.* **35**, 114), $SrCO_3$,$BaCO_3$ und $MgCO_3$ bewirken schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständige Zers. des Nitrates. DEMARÇAY (*Ann.* **11**, (1834) 240). Desgleichen $Al(OH)_3$, PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* [2] **58**, (1835) 199), sowie Berylliumhydroxyd, ZnO und $Ca(OH)_2$. WEINLAND (*Inaug.-Dissert. Erlangen* 1891).

ε) Gegen verschiedene Salze. — Kaliumhypophosphit erzeugt einen weißen, im Ueberschuß des $Bi(NO_3)_3$ l. Nd. von Wismuthypophosphit, S. HADA (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 229). — Na_2HPO_4 fällt weißes Phosphat, Na_2HAsO_4, auch H_3AsO_4, farbloses Arsenat. Natrium-(Ammonium)-pyrophosphat bringt einen weißen, im Ueberschuß des Fällungsmittels l. Nd. hervor; diese Lsg. kann mit $(NH_4)_2CO_3$ (nicht mit NH_3 oder Säuren) versetzt werden, ohne sich zu verändern. A. BRAND (*Z. anal. Chem.* **28** (1889) 596). Die mit

$(NH_4)_2C_2O_4$ versetzte Lsg. dient zur Abscheidung des Bi auf elektrolytischem Wege. Brand, Rüdorff (*Z. angew. Chem.* **1892**, 197); Classen (*Anal. durch Elektrolyse*, 3. Aufl., S. 82), Thomälen (*Chem. Ztg.* **18**, 1353; *C.-B.* **1894**, II, 667). — $Na_2S_2O_3$ zersetzt beim Kochen vollständig unter Abscheidung von Bi_2S_3, Vortmann (*Monatsh.* **1886**, 421); die Fällung aus neutraler Lsg. ist quantitativ, nach: $2Bi(NO_3)_3 + 3Na_2S_2O_3 + 3H_2O = Bi_2S_3 + 6NaNO_3 + 3H_2SO_4$. Faktor (*Pharm. Post* **33**, 301: *C.-B.* **1900**, II, 67). Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht ein l. Doppelsalz; fügt man KCl und A. hinzu, so fällt das Kaliumsalz als gelber Nd. aus. Carnot (*Compt. rend.* **83**, (1876) 338, 390; *J. B.* **1876**, 266, 993). — KJ erzeugt einen Nd. von braunem Wismutjodid, ll. im Ueberschuß; aus verd. Lsgg. wird gelbes Oxyjodid gefällt. In schwach schwefelsaurer Lsg. entsteht durch KJ noch Gelbfärbung bei einer Verdünnung von 1 : 1000000. Stone (*J. Soc. Chem. Ind.* **6**, 416; *C.-B.* **1887**, 1002). — Alkal. Stannosalzlsgg. reduzieren zu schwarzem BiO (s. S. 951) bzw. zu Bi. Eine chlorwasserstoffsaure Lsg. von $BiCl_3$ gibt mit $SnCl_2$ einen zeisiggrünen Nd. A. Vogel. — K_2CrO_4 fällt citronengelbes Wismutchromat, l. in verd. HNO_3, unl. in KOH oder NaOH. — Kaliumchlorid-Thalliumchlorid (und ebenso das entsprechende Bromid und Jodid) ruft einen weißen Nd. von Wismutchlorid-Thalliumchlorid hervor. J. Nicklès (*J. Pharm.* [4] **1**, 27; **2**, 218; *Z. anal. Chem.* **4**, (1865) 437). — KCN gibt einen weißen, im Ueberschuß unl. Nd. von $Bi(OH)_3$. Fresenius u. Haidlen (*Ann.* **43**, (1842) 135); Hilger u. van Scherpenberg, Hoffmann (*Ann.* **223**, (1884) 131). Kocht man den Nd. in der Fällungsflüssigkeit oder behandelt man $Bi(OH)_3$ mit KCN-Lsg., so entstehen, während sich die Fl. gelb, braun und schließlich dunkelrot färbt und Ameisensäure gebildet wird, dunkelbraune Körper, welche höchstwahrscheinlich Gemenge von BiO mit Bi_2O_3 und färbenden Stickstoffkohlenstoffverbindungen, v. d. Pfordten (*Ber.* **18**, (1885) 1875). sind. Hilger u. van Scherpenberg. Ist KCNS in dem KCN vorhanden, so erhält man BiS. Hoffmann. Daß bei dieser Rk. höhere Oxyde des Bi entstehen, wie Bödeker u. Deichmann (*Ann.* **123**, (1862) 61) annehmen, oder diese in Verb. mit Wismutcyaniden, P. Muir (*J. Chem. Soc* **39**, (1881) 25), ist wenig wahrscheinlich. Auf BiOCl, basisches Wismutnitrat und -sulfat wirkt KCN auch in der Wärme nicht ein. Eine Lsg. von $BiCl_3$ in abs. A. wird durch eine ebensolche von KCN nicht gefällt. Hilger u. van Scherpenberg. — $K_4Fe(CN)_6$ gibt einen weißen, in HCl unl. Nd. von der Zus. $KBiFe(CN)_6,7H_2O$ bzw. $4H_2O$, Atterberg (*Bull. soc. chim.* [2] **24**, 355; *J. B.* 1875, 235); Wyrouboff (*Ann. Chim. Phys.* [5] **8**, (1876) 448); in saurer Lsg. entsteht $Bi_2Fe(CN)_6,5H_2O$, Wyrouboff. Nach Muir (*J. Chem. Soc.* **31**, (1877) 651; **32**, (1877) 40) wird der zuerst weiße Nd. rasch gelblich und dann apfelgrün und ist dann $Bi_4[Fe(CN)_6]_3$. — $K_3Fe(CN)_6$ gibt einen blaßgelben, in HCl l. Nd., H. Rose, von $Bi_3[Fe(CN)_6]_3$. Muir. — $K_3Co(CN)_6$ fällt einen weißen kristallinischen Nd. von $BiCo(CN)_6$, der beim Trocknen blau und dunkler wird. Mathews (*J. Am. Chem. Soc.* **22**, (1900) 274; *C.-B.* **1900**, II, 88); s. auch Th. Fischer u. A. Cuntze (*Chem. Ztg.* **26**, (1902) 872; *C.-B.* 1902, II, 983).

ζ) *Gegen organische Verbindungen.* — Natriumacetat im Ueberschuß erzeugt einen reichlichen, weißen Nd., der in Essigsäure l. ist. P. Muir (*J. Chem. Soc.* **31**, (1877) 658). Beim Kochen einer möglichst neutralen Lsg. mit Natriumacetat wird das Bi als basisches Acetat gefällt. H. Herzog (*Chem. N.* **58**, 129; *J. B.* **1888**, 2555). — Durch Oxalsäure wird nach einiger Zeit Oxalat, H. Rose, durch Weinsäure Tartrat gefällt, R. Schneider (*Pogg.* **88**, (1853) 54). Die Form des Oxalates u. Mk s. Behrens (*Z. anal. Chem.* **30**, (1891) 162). Der durch $(NH_4)_2C_2O_4$ hervorgebrachte Nd. ist in dessen Ueberschuß l.; die Lsg. dient zur elektrolytischen Abscheidung des Bi. Classen. - Dimethylamin gibt einen weißen, im Ueberschuß unl. Nd. C. Vincent

(*Bull. soc. chim.* [2] **33**, 156; *Z. anal. Chem.* **19**, (1880) 480). — Tannin gibt einen gelben Nd. H. Rose. — Ein Tropfen einer Lsg. von $BiCl_3$ gibt mit festem Brucin oder einem Tropfen konz. Brucinlsg. bei gewöhnlicher Temperatur eine prachtvolle rote Färbung von großer Intensität. Verdünnt man mit einem Tropfen HCl und erhitzt bis zum Verdampfen der in der Porzellanschale befindlichen Fl., so wird das Rot immer stärker und bleibt so auch beim völligen Eintrocknen der Fl. Die durch freie HNO_3 und Brucin hervorgerufene Rotfärbung wird beim Erhitzen gelb. Basisches Wismutnitrat bleibt mit W. und Brucin auch beim Erhitzen unverändert, gibt aber die Rk. sehr schön auf Zusatz von einem Tropfen HCl. As und Sn geben mit Brucin keine Färbung; Sb gibt erst beim Erhitzen die gleiche Rotfärbung wie Bi, nicht aber in der Kälte. $\overset{\text{II}}{\text{Hg}}$-Salze reagieren mit Brucin gar nicht, $\overset{\text{I}}{\text{Hg}}$-Salze erst beim Erhitzen; Cu, Cd und Pb stören die Bi-Reaktion nicht. C. Reichard (*Chem. Ztg.* **28**, (1904) 1024; *C.-B.* **1904**, II, 1555).

D. *Höhere Wismutoxyde. Wismuttetroxyd*, Bi_2O_4 bzw. BiO_2; *Wismutpentoxyd*, Bi_2O_5 bzw. *Wismutsäure*, $HBiO_3$. — *Uebersicht*: I. Literatur, S. 961. — II. Allgemeines, S. 961. — III. Bildung, S. 962. — IV. Darstellung. a) Bi_2O_4 bzw. BiO_2, S. 963. — b) Bi_2O_5 und $HBiO_3$, S. 964. — V. Eigenschaften. a) Bi_2O_4 bzw. BiO_2, S. 965. — b) Bi_2O_5. Eigenschaften, S. 966. c) Verbindungen. α) Mit H_2O, S. 967. β) Mit Basen, S. 967.

I. *Literatur* (alphabetisch geordnet): André (*Compt. rend.* **113**, (1891) 860; **114**, (1892) 359); Arppe (*Pogg.* **64**, (1845) 238); Bödeker u. Deichmann (*Ann.* **123**, (1862) 61); Böttger (*J. prakt. Chem.* **73**, (1858) 494); Brandes (*Schw.* **69**, (1833) 158); Bucholz u. Brandes (*Schw.* **22**, (1818) 23); Deichler (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 81; *C.-B.* **1899**, I, 1015); Foster (*Ber.* **12**, (1879) 846); Frémy (*Compt. rend.* **15**, (1842) 1108; *N. J. Pharm.* **3**, 30); Gutbier u. Bünz (*Z. anorg. Chem.* **48**, (1906) 162, 294; **49**, (1906) 432; **50**, (1906) 210; **52**, (1907) 124); Hasebroek (*Ber.* **20**, (1887) 213); Heintz (*Pogg.* **63**, (1844) 61, 559); Hilger u. van Scherpenberg (*Mitteil. aus d. Erlanger Pharm. Inst.* II, (1889) 4 u. 7); Hoffmann (*Ann.* **223**, (1884) 110); Hollard (*Compt. rend.* **136**, (1903) 229; *C.-B.* **1903**, I, 560); Jacquelain (*Ann. Chim. Phys.* **66**, 113; *J. prakt. Chem.* **14**, (1838) 1); Jannasch (S. 958); Luckow (*Dingl.* **177**, (1865) 231); Mailfert (*Compt. rend.* **94**, (1882) 863); Metschersky (*Bull. soc. chim.* [2] **39**, 507; *J. B.* **1883**, 400); Morath u. Lorch (Lorch, *Inaug.-Dissert. München* **1893**); P. Muir (*J. Chem. Soc.* **29**, (1876) 149; **31**, (1877) 29, 647; **32**, (1877) 132); P. Muir, Hoffmeister u. Robbs (*J. Chem. Soc.* **39**, (1881) 21); P. Muir u. Carnegie (*J. Chem. Soc.* **51**, (1887) 77); Rupp (*Z. anal. Chem.* **42**, (1903) 732); Schiff (*Ann* **119**, (1861) 342); L. Schneider (*Monatsh.* **1888**, 252); Schönbein (*J. prakt. Chem.* **93**, (1864) 59); Schrader (*Ann.* **121**, (1862) 204); Vanino u. Hauser (*Z. anorg. Chem.* **39**, (1904) 381); Wernicke (*Pogg.* **141**, (1870) 117).

II. *Allgemeines.* — Schon im Jahre 1818 wurden von Brandes u. Bucholz Oxyde des Bi aufgefunden, die mehr O enthielten, als das gewöhnliche Bi_2O_3. Die Untersuchungsergebnisse der späteren Autoren über diese höheren Oxyde, auch Wismutperoxyde genannt, zeigen einen großen Mangel an Uebereinstimmung. Es scheint, daß schon durch kleine Abweichungen in den Arbeitsmethoden die Oxydation mehr oder weniger vollkommen ist, und es entstehen infolgedessen meistens Mischungen der höheren Oxyde mit den niederen und zwar in wechselndem Verhältnis, so daß Verbb. von der Zus. Bi_4O_7, Bi_4O_8, Bi_4O_9, Bi_4O_{10} und sogar noch Zwischenglieder von diesen beschrieben worden sind. Einige Forscher konnten auch das Alkali aus den Oxyden nicht entfernen und stellten daher die Formeln der Körper mit Berücksichtigung desselben auf. Nach Morath u. Lorch scheint es unmöglich zu sein, die freie Wismutsäure oder deren Anhydrid darzustellen; nur ein Natriumbismutat erhielten sie in reinem Zustande. Dagegen haben Arppe und Heintz, später Muir und in neuerer Zeit Deichler sowie Hauser u. Vanino genaue Methoden zur Darst. des Pentoxyds bzw. der Wismutsäure und des Tetroxydes angegeben, nach denen Hilger u. van Scherpenberg die betreffenden Oxyde erhielten. Bei einer Nachprüfung der früheren Angaben konnten indessen Gutbier u. Bünz in neuester Zeit kein einziges der beschriebenen Wismutperoxyde in einem auch nur einigermaßen reinen Zustande erhalten.

III. *Bildung.* — Wismutperoxyde bilden sich bei der Einw. gewisser Oxydationsmittel auf Bi_2O_3 bzw. dessen Hydrate und zwar nur bei Ggw. von Alkali; ausgenommen ist die B. eines Peroxyds durch Einw. von O_3 auf Bi_2O_3 und bei der Elektrolyse von $Bi(NO_3)_3$-Lsgg. Die Konzentration der Lauge und die Natur des Alkalis ist von großem Einfluß; denn bei der Verwendung des gleichen Oxydationsmittels erhält man mit verschiedenen Alkalien verschiedene Oxydationsprodukte; verschiedene Oxydationsmittel dagegen liefern mit dem gleichen Alkali ziemlich gleiche Präparate. Nur mit *Kaliumhydroxyd* erhält man Produkte, aus denen mit konz. HNO_3 gelb bis rot gefärbte Präparate isolierbar sind, unter denen sich die sog. „Wismutsäure" befinden müßte. Neben der Konzentration der Lauge ist besonders die Beschaffenheit des Ausgangsmateriales — am besten frisch gefälltes, feuchtes BiO.OH — und die Art der Suspension von Einfluß. GUTBIER u. BÜNZ (*Z. anorg. Chem.* **48**, (1906) 162). Wenn man bei Ggw. von NaOH oxydiert, erhält man Peroxyde, die in h. HNO_3 glatt l. sind, sich also nicht von der „Wismutsäure" ableiten. GUTBIER u. BÜNZ (*Z. anorg. Chem.* **52**, (1907) 124; *C.-B.* **1907**, I, 452). — 1. Bei der Einw. von O_3 auf Bi, SCHÖNBEIN, und auf Bi_2O_3, MAILFERT. — 2. Bei der Oxydation von BiO mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg., wobei ein Gemenge von Bi_2O_4 und Bi_2O_5 erhalten wird. MUIR (*J. Chem. Soc.* **39**, (1881) 27). — 3. Bei der Einw. von ammoniakalischem H_2O_2 auf Wismutsalze, HASEBROEK, JANNASCH. Nach MORATH u. LORCH entsteht auf diese Weise höheres Wismutoxyd nur in sehr untergeordnetem Grade; der sich bildende hellgelbe Körper ist im wesentlichen Bi_2O_3 bzw. BiO.OH. RUPP u. SCHAUMANN (*Z. anal. Chem.* 42, (1903) 732); HAUSER u. VANINO (*Z. anorg. Chem.* **39**, (1904) 381); MOSER (*Z. anorg. Chem.* 50, (1906) 33). Daß auf saure Lsgg. von Wismuttrioxyd H_2O_2 nicht oxydierend wirkt, hatte schon BERZELIUS (*Lehrbuch*, 4. Aufl. **3**, 326) festgestellt. $Bi(OH)_3$ zersetzt H_2O_2 unter Entw. von O und unter Uebergang in ein gelbes Oxyd, welches angesäuerten Kaliumjodidstärkekleister blau färbt SCHÖNBEIN. — Auch Na_2O_2 wirkt in der Kälte und beim Erwärmen nur sehr wenig oxydierend auf in W. verteiltes $Bi(OH)_3$ oder basisches Nitrat; beim Schmelzen von Bi_2O_3 mit Na_2O_2 findet gleichfalls nur eine sehr geringe Oxydation statt. MORATH u. LORCH; s. auch TH. POLECK (*Ber.* **27**, (1894) 1051). BaO_2 wirkt ebenfalls nicht oxydierend auf Bi_2O_3. DEICHLER (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 118). — Kaliumpersulfat wirkt in durch KOH alkal. Lsg. auf suspendiertes Bi_2O_3 ein unter B. eines braunen Peroxydes, DEICHLER, das aber nur 14.8 bis 39.1 % Bi_2O_5 enthält. RUPP (*Z. anal. Chem.* **42**, (1903) 732). Vgl. auch GUTBIER u. BÜNZ (*Z. anorg. Chem.* **49**, (1906) 432). Nach GUTBIER u. BÜNZ wird durch Kaliumpersulfat auch metallisches Bi, das in KOH, D. 1.45, suspendiert ist, zu einem rotgefärbten, an aktivem O reichen Oxyd oxydiert. In saurer oder neutraler Lsg. wird Bi_2O_3 durch Kaliumpersulfat nicht oxydiert. DEICHLER. — 4. Beim Schmelzen von Bi_2O_3 mit überschüssigem KOH oder NaOH bei Luftzutritt, BUCHOLZ und BRANDES, JACQUELAIN, FRÉMY, oder mit einem Gemenge von Alkalimetallhydroxyd und $KClO_3$, FRÉMY, L. SCHNEIDER, oder beim Schmelzen von basischem Nitrat mit NaOH, BÖTTGER. Bi_2O_3 löst sich in schmelzendem KOH in dem Maße, als es sich höher oxydiert mit dunkel ockergelber Farbe; behandelt man die kristallinisch erstarrende Schmelze mit W., so bleibt Kaliumwismutbismutat zurück. BUCHOLZ u. BRANDES, JACQUELAIN. Auch beim Schmelzen von Bi_2O_3 mit CaO, BaO oder MgO und $KClO_3$ oder KNO_3 bilden sich höhere Oxyde des Bi, aber die entstehenden Verbb. zersetzen sich bei der Behandlung der Schmelze mit W., so daß einheitliche Körper nicht isoliert werden konnten. METSCHERSKY. — 5. Durch Kochen von $Bi(OH)_3$ mit Alkalimetallhypochloriten. BRANDES, STROMEYER, JACQUELAIN, ARPPE, SCHRADER, SCHIFF, RUPP. Desgleichen beim Erhitzen von Wismutferrocyanid mit NaOBr. FOSTER. Ueber die Einw. von Cl und Br auf Wismutferricyanid vgl. MUIR (*J. Chem. Soc.* **32**, (1877) 40). Bei gewöhnlicher Temperatur wirken die Hypochlorite nicht oxydierend. SCHRADER. — 6. Bei der Einw. von Cl oder Br auf Bi_2O_3, $Bi(OH)_3$, BiOCl oder basisches Wismutnitrat, welche in KOH verteilt sind. Diese Bildungsweise wurde von den meisten Autoren zur Darst. benutzt, allein mit sehr verschiedenem Ergebnis (s. unter „Darstellung").

JACQUELAIN, ARPPE, HEINTZ, SCHIFF, SCHRADER, HOFFMANN, MUIR, HILGER u. VAN SCHERPENBERG, MORATH u. LORCH, DEICHLER, GUTBIER u. BÜNZ. — 7. Bei der Oxydation von Bi_2O_3 durch elektrolytisch entwickeltes Cl bei Ggw. von KOH oder NaOH. DEICHLER (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 103); GUTBIER u. BÜNZ (*Z. anorg. Chem.* **48**, (1906) 294). Man füllt eine CLASSEN'sche elektrolytische Platinschale mit der Suspension von Bi_2O_3 und Lauge, gibt fein gepulvertes KCl hinzu und schaltet die Schale als Anode. Als *Kathode* dient ein Platinblech oder ein Kohlenstab, die sich in einer mit Lauge gefüllten porösen Thonzelle befinden. Bei der Elektrolyse der siedenden Fl. setzt sich, wenn KOH verwendet wird, an der Schale ein fester Beschlag von dunkelroter Farbe an, der nach DEICHLER aus Kaliumbismutat besteht, während GUTBIER u. BÜNZ hierbei kein einheitliches Prod. erhielten. Bei der Verwendung von NaOH erhält man keinen, oder nur einen sehr geringen Schalenbeschlag, dagegen färbt sich aber das suspendierte Bi_2O_3 allmählich rotbraun; ein einheitliches Produkt läßt sich aber dabei nicht erhalten. DEICHLER. — 8. Bei gleichzeitiger Einw. von Na_2O_2 und Cl in der Kälte auf in NaOH verteiltes $Bi(OH)_3$ entsteht Natriummetabismutat. MORATH u. LORCH. Bei der Einw. von Cl auf eine Suspension von Bi_2O_3 und BaO_2 in konz. $Ba(OH)_2$-Lsg. findet keine Oxydation statt. DEICHLER. — 9. Der beim Eintragen einer Mischung von Br mit einer Kaliumbromid-Wismutbromidlsg. in kochende KOH entstehende rotbraune Nd. stellt nach wochenlangem Auswaschen mit W. die Verb. $KBiO_3,HBiO_3$ dar. ANDRÉ. MORATH u. LORCH konnten auf diese Weise keine Prodd. erhalten, welche das gesamte Bi in höchster Oxydform enthielten. — 10. Ueber die von BÖDEKER u. DEICHMANN angeblich beobachtete B. von Wismutsäure ($H_4Bi_2O_7$) bei der Einw. von KCN-Lsg. auf Wismutnitrat vgl. oben, S. 960. — 11. Bei der Einw. von $K_3Fe(CN)_6$ auf Bi_2O_3, das in sd. KOH suspendiert ist. HAUSER u. VANINO (*Z. anorg. Chem.* **39**, (1904) 381); GUTBIER u. BÜNZ (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 210). — 12. Bei der Elektrolyse möglichst neutraler oder alkal. (mit Hilfe von Weinsäure dargestellter) Wismutlsgg. unter Anwendung schwacher Ströme. WERNICKE, LUCKOW, CLASSEN (*Analyse durch Elektrolyse,* 3. Aufl., S. 82); SCHUCHT (*Berg- und hüttenm. Ztg.* **1880**, 121), DEICHLER. WERNICKE erhielt dabei das Hydrat $Bi_2O_4,2H_2O$. MORATH u. LORCH konnten auf diese Weise auch bei mannigfacher Abänderung der Versuche kein höheres Oxyd darstellen. — Bei der Elektrolyse einer Lsg. von 0.05 g Bi (als Sulfat) auf 350 ccm Fl., die 20 ccm HNO_3 und 40 g Kupfersulfat enthält, entsteht ein citronengelbes Peroxyd, das nach dem Trocknen zwischen 130 u. 180° der Zus. Bi_2O_7 entspricht. HOLLARD (*Compt. rend.* **136**, (1903) 229; *C.-B.* **1903**, I, 560). Bei der Elektrolyse von $Bi(NO_3)_3$-Lsg. bildet sich an der Anode nur ein Oxyd (bei 1.86 Volt), das anscheinend Bi_2O_3 ist. M. BOSE (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 237; *C.-B.* **1905**, I, 1212).

IV. *Darstellung.* a) *Wismuttetroxyd.* Bi_2O_4 bzw. BiO_2. — 1. Man verteilt Bi_2O_3 in viel KOH, D. 1.35, erhitzt nahe zum Sieden und leitet so lange Cl ein, bis der Nd. von gleichmäßig „dunkelchokoladeroter" Farbe erscheint. Man befreit ihn durch Waschen mit h. W. vom KOH, behandelt ihn zur Beseitigung von etwa nicht angegriffenem Bi_2O_3 und zur Reduktion von etwa gebildeter Wismutsäure mit verd. HNO_3 (1:120) (etwa 12 bis 16 St.), bis er bräunlichgelb geworden ist, wäscht darauf die Säure aus und kocht ihn so lange mit einer Lsg. von NaOCl, bis er ein schweres, gelbbraunes Pulver darstellt. Man wäscht wiederum mit h. W. und trocknet bei 100° oder über H_2SO_4. So bildet er das Hydrat $Bi_2O_4,2H_2O$. MUIR (*J. Chem. Soc.* **39**, (1881) 21). Nach DEICHLER erhält man bei der Einw. von gasförmigem Cl bei 95 bis 100° auf Kalilauge, D. 1.05 bis 1.35, in der Bi_2O_3 suspendiert ist ($KOH : Bi_2O_3 = 10$ bis $20:1$), ein Gemenge von Bi_2O_4 und Bi_2O_3; beim Behandeln desselben mit h. verd. HNO_3 bleibt Bi_2O_4 zurück. Die Ausbeute daran nimmt mit dem Ueberschuß und der Konzentration der Lauge zu. GUTBIER u. BÜNZ (*Z. anorg. Chem.* **48**, (1906)

162) konnten auf diese Weise keine wohldefinierte chemische Verb. isolieren. — 2. Man erhitzt ein Gemenge von gleichen Teilen Bi_2O_3 und $KClO_3$ bis zum Glühen. Auf Zusatz von NaOH schmilzt dann das Gemenge sogleich zu einer dunkelbraunen Masse. Der nach vollständiger Auslaugung der Schmelze mit W. zurückbleibende lichtbräunliche Körper wird mit k. 5 %iger HNO_3 behandelt, wobei O entweicht und, nachdem er dunkelrotbraun geworden, mit W. gewaschen und über H_2SO_4 getrocknet. Er stellt (nach dreiwöchentlichem Trocknen) das Hydrat $Bi_2O_4.{}^1/_2H_2O$ dar. L. Schneider. — 3. 50 g Bi_2O_3 werden in sd. Kalilauge (250 g KOH in 250 g W.) suspendiert und eine konz. sd. Lsg. von 71 g $K_3Fe(CN)_6$ unter starkem Rühren zugesetzt, wobei sich das Bi_2O_3 sofort intensiv braun färbt. Man hält noch ca. $^3/_4$ Stdn. bei Siedehitze, dekantiert den Nd. einige Male mit k. W. und wäscht auf dem Filter, bis das W. keine alkal. Rk. mehr zeigt (s. hierzu Gutbier u. Bünz (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 211). Das rückständige braune Peroxyd enthält noch ca. 1 bis 1.8 % K; es wird mit 10 bis 15 %iger HNO_3 gekocht, bis es eine orangegelbe Farbe angenommen hat, dann sofort mit k. W. versetzt, zuerst mit k. verd. HNO_3, dann mit W. gewaschen und entweder bei Zimmertemperatur oder bei 100° getrocknet. Im ersteren Falle enthält das Peroxyd etwas mehr W., als der Formel $Bi_2O_4,2H_2O$ entspricht, im letzteren Falle hat es die Zus. Bi_2O_4,H_2O. Beim Erhitzen auf 160 bis 170° hinterbleibt wasserfreies Bi_2O_4 als braunes Pulver. Hauser u. Vanino (*Z. anorg. Chem.* **39**, (1904) 381). Gutbier u. Bünz (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 210) konnten auch auf diese Weise nicht zu einem einheitlichen Produkt gelangen. — 4. Bleibt bei der Behandlung der verschiedensten, durch Einw. von Cl auf in Kalilauge verteiltes Bi_2O_3 entstehenden, höheren Oxyde mit HNO_3 zurück. Heintz, Schrader, Buir, Hoffmann, Deichler. Dabei färbt sich die Fl. mitunter rot, was nach Schrader möglicherweise von Permangansäure herrührt. Arppe erhielt bei der Behandlung von Wismutsäure mit konz. HNO_3 ein grünes Oxyd der Zus. Bi_4O_9; Hilger u. van Scherpenberg beobachteten das Auftreten grüner Oxyde bei der Einw. von HNO_3 auf jene braunen Oxyde, die entstehen, wenn die Kalilauge nicht in großem Ueberschuß vorhanden ist. — 5. Man suspendiert Bi_2O_3 in Kalilauge und versetzt mit einem Ueberschuß von Kaliumpersulfat, bis sich das Bi_2O_3 dunkelschwarzbraun gefärbt hat und seine Farbe weder durch Zusatz von neuem Persulfat noch bei längerem Kochen verändert. Der Nd. wird mit k. W. gewaschen und dann entweder mit verd. HNO_3 in gelinder Wärme digeriert oder mit k. Eisessig eine Zeitlang ausgeschüttelt. Das kaffeebraune, über P_2O_5 oder konz. H_2SO_4 getrocknete Pulver hat die Zus. Bi_2O_4. Deichler (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 119). Nach Gutbier u. Bünz (*Z. anorg. Chem.* **49**, (1906) 432) erhält man auf diese Weise kein einheitliches Produkt.

b) *Wismutpentoxyd*, Bi_2O_5, *und Wismutsäure*, $HBiO_3$. — 1. Man verteilt Bi_2O_3 oder BiOCl in einem großen Ueberschuß einer Kalilauge, D. 1.37 bis 1.38, erhitzt nahe zum Sieden und leitet so lange Cl ein, bis der Nd. eine gleichmäßig dunkelrote Farbe angenommen hat. Man wäscht diesen zuerst mit h., dann mit k. W. aus, bis KOH und Cl vollständig entfernt sind, kocht wenige Minuten mit konz. HNO_3, wäscht dann mit HNO_3 von zunehmender Verdünnung und schließlich mit k. W. und trocknet bei 100°. Der so gewonnene scharlachrote Körper ist die Wismutsäure $HBiO_3$. Trocknet man ihn bei 120°, so wird er rotbraun und stellt dann das Bi_2O_5 dar. Muir (*J. Chem. Soc.* **39**, (1881) 22), Hilger u. van Scherpenberg. Aehnlich erhielt auch Deichler (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 99) Wismutsäure, allerdings verunreinigt durch geringe Mengen $Bi_2O_4,2H_2O$. Nach Gutbier u. Bünz (*Z. anorg. Chem.* **48**, (1906) 162) erhält man aber auf diese Weise kein einheitliches Produkt. — Arppe und Heintz hatten schon früher

nach derselben Methode die rote Säure gewonnen, letzterer konnte sie allerdings — wie GUTBIER u. BÜNZ — nicht völlig vom Alkali befreien. HOFFMANN verfuhr in der Art, daß er auf $Bi(OH)_3$, das in Kalilauge bis zum spez. Gew. 1.539 verteilt war, bei gewöhnlicher Temperatur Cl einwirken ließ, und dann die Mischung nach Zusatz von KOH bis zu alkal. Rk. zum Sieden erhitzte; das so erhaltene Oxyd unterwarf er wiederholt (dreimal) derselben Behandlung. Die gebildeten rotbraunen bis dunkelviolettbraunen Körper besitzen die Zus. $2KBiO_3 + nBi_2O_5$, und zwar sind sie um so reicher an Basis, je konzentrierter die zur Darst. benutzte KOH war. Durch Behandlung mit sd. W. werden sie kaliumärmer und von etwas hellerer Farbe. Durch Einw. von CO_2-haltigem Wasser — HNO_3 zersetzt nach HOFFMANN die Wismutsäure — entstehen daraus hell leberbraune, sehr saure Bismutate: ob auf diese Weise sämtliches K entzogen werden kann, ist unentschieden. — Diese Verbb. sind sämtlich wasserfrei. — Essigsäure führt sie in ein Oxyd der Formel Bi_4O_9, Salpetersäure in Bi_2O_4 über. — Bei Anwendung so starker KOH, daß sie beim Erkalten erstarrt, entstehen ockergelbe bis rote Kaliumbismutylbismutate, welche von HNO_3 ebenfalls in Bi_2O_4 verwandelt werden. HOFFMANN. — Bei einer durch die Arbeit von HOFFMANN veranlaßten Untersuchung fanden MUIR u. CARNEGIE (*J. Chem. Soc.* **51**, (1887) 77), daß zwar die Endprodukte der Chlorierung von $Bi(OH)_3$, das in überschüssiger konz. KOH verteilt ist — bei Anwendung verdünnterer Lauge entsteht im wesentlichen Bi_2O_4, s. oben — das gesamte Bi in fünfwertigem Zustand enthalten, daß aber der Gehalt der Körper an Basis ein sehr wechselnder ist, und daß daher die von HOFFMANN aufgestellten Formeln nicht zutreffend sind. MORATH u. LORCH gelangten auf dem von HOFFMANN angegebenen Wege nicht zu Oxyden mit sämtlichem Bi in fünfwertiger Form. Außerdem fanden sie, daß die höheren Oxyde nicht nur bei der Behandlung mit HNO_3, sondern auch bei der mit CO_2-haltigem W. und sogar mit reinem h. W. teilweise zersetzt werden. Da sie aber eine Kalilauge anderer Konzentration anwendeten als MUIR und deshalb wohl auch einen anderen Körper auswuschen als dieser, erscheinen die Angaben MUIR's hierdurch nicht widerlegt. Nach SCHRADER ist es von der Konzentration und relativen Menge der Kalilauge abhängig, ob man rote oder gelbe sauerstoffreichere oder braune sauerstoffärmere Oxyde erhält. Auch HILGER u. VAN SCHERPENBERG fanden, daß, wenn die Kalilauge nicht in großem Ueberschuß vorhanden ist, statt der roten Säure braun bis schwarz gefärbte Körper entstehen. Außerdem beobachteten sie, daß bei weiterem Einleiten von Cl in jene Fl., welche den braunen Körper suspendiert enthält, ein ununterbrochener Strom von O sich entwickelt. (Vgl. die Mitteilung von SCHIFF.) — 2. Bei der Elektrolyse einer mit KCl versetzten Suspension von Bi_2O_3 in KOH, D. 1.42 bis 1.48, setzt sich an der Platinanode (CLASSEN'sche Schale) ein dunkelroter Beschlag von Kaliumbismutat an; dieser wird mit konz. HNO_3 ganz kurz aufgekocht, dann mit verd. HNO_3 und schließlich mit W. gewaschen. Er geht dabei in hell scharlachrote Wismutsäure, $HBiO_3$, über. Eine geringe Zers. der gebildeten Wismutsäure zu orangegelbem $Bi_2O_4,2H_2O$ ist jedoch nicht zu vermeiden, wenn das K vollständig entfernt werden soll. Das $Bi_2O_4,2H_2O$ läßt sich aber durch Schlämmen zum größten Teil entfernen. Die so dargestellte Wismutsäure enthält bis zu 95% $HBiO_3$. DEICHLER (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 104). — GUTBIER u. BÜNZ (*Z. anorg. Chem.* **48**, (1906) 294) fanden die Angaben DEICHLER's nicht bestätigt. Sie erhielten nach DEICHLER's Methode zwar hochoxydierte, in h. HNO_3 unl. Peroxyde, die aber keine einheitliche Verb. darstellten.

V. *Eigenschaften.* a) Bi_2O_4 bzw. BiO_2. — Enthält nach 1) und 4) dargestellt und bei 100° oder über H_2SO_4 getrocknet 2 Mol. H_2O, MUIR, SCHRADER, nach 3) dargestellt und bei Zimmertemperatur getrocknet etwas mehr als 2 Mol., bei 100° getrocknet nur 1 Mol. H_2O. HAUSER u. VANINO; gelbbraunes, MUIR, orangegelbes Pulver, SCHRADER, HAUSER u. VANINO. Wurde nach 4) mit verd. KOH gearbeitet, so bleibt bei der Behandlung mit verd. HNO_3 wasserfreies, braunes Bi_2O_4 zurück. SCHRADER. MUIR (*J. Chem. Soc.* **32**, (1877) 29) erhielt nach 1) auch ein Tetroxyd mit nur 1 Mol. H_2O, welches sich bei 130° größtenteils verflüchtigt. Nach 2) dunkelbraunes Pulver; enthält, über H_2SO_4 getrocknet, $^1/_2$ Mol. H_2O. L. SCHNEIDER. Nach 12) (s. oben S. 963) braunschwarze nicht kristallinische Schuppen mit einem Wassergehalt von 2 Mol. WERNICKE. — Verliert bei 110° 1 Mol. H_2O, den Rest bei 180 bis 200° MUIR, 160 bis 170°, HAUSER u. VANINO; sämtliches W. verflüchtigt sich schon bei 150°. SCHRADER. Das zurückbleibende Bi_2O_4 ist braun. SCHRADER, MUIR. Dieses nimmt an gewöhnlicher Luft 1 Mol., an feuchter etwas mehr

als 2 Mol. H_2O auf; unter W. zersetzt es sich allmählich unter B. von Wismuthydroxyd. MUIR. — Spez. Gew. von Bi_2O_4: 5.60 bei 20°, annähernd. von $Bi_2O_4,2H_2O$: 5.80 bei 20°, annähernd, MUIR, 5.57 WERNICKE. — Gibt beim Erhitzen im Luft- oder Sauerstoffstrom über 300° O ab unter Uebergang in gelbes Bi_2O_3. Wird beim Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 265° zu BiO, beim Erhitzen im CO-Strome auf 245 bis 250° zu Bi_2O_3 reduziert. MUIR. — Zersetzt H_2O_2 anfangs ziemlich lebhaft, verliert aber allmählich diese Eigenschaft; das zurückbleibende Oxyd bläut angesäuerten Kaliumjodidstärkekleister. SCHÖNBEIN. — Wird von verd. HNO_3 nicht angegriffen. MUIR; eine solche vom spez. Gew. 1.2 löst das Oxyd größtenteils, der dunkelbraune Rückstand besteht im wesentlichen noch aus Bi_2O_4. L. SCHNEIDER. Das orangegelbe Hydrat wird auch von konz. HNO_3 nur schwer angegriffen. SCHRADER. Mit starken Sauerstoffsäuren erhitzt, löst sich Bi_2O_4,H_2O zu Bismutisalzen unter Entw. von O. Kalte verd. H_2SO_4 zersetzt nicht, k. verd. HNO_3 nur sehr langsam; dagegen wirken die konz. Säuren auch in der Kälte lebhaft ein. Bei der Zers. durch konz. H_2SO_4 bildet sich, auch wenn sie unter 0° vorgenommen wird, keine Spur von H_2O_2. HAUSER u. VANINO. — Ist unlösl. in konz. KOH. MUIR. — Oxydiert Manganosalz bei Ggw. von HNO_3 schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zu $HMnO_4$. BARFOED (S. 239), L. SCHNEIDER. Von wss. SO_2 wird es erst nach mehrtägigem Stehen unter B. von $Bi_2(SO_4)_3$ reduziert, auch beim Kochen verläuft dieser Vorgang sehr träge. Von konz. HCl wird es auch bei —15° unter Entw. von Cl zersetzt, ohne daß ein Chlorid des vierwertigen Bi entstünde. HAUSER u. VANINO.

Bi_2O_4,H_2O hat den Charakter einer schwachen Säure; beim Erhitzen mit KOH färbt es sich braun unter Aufnahme von K, das durch Waschen nicht mehr vollständig zu entfernen ist. Es lassen sich so wohldefinierte Alkalisalze und aus diesen Schwermetallsalze herstellen. Aus diesen Salzen kann durch verd. HNO_3 wieder das freie Hydrat abgeschieden werden. Wss. NH_3 wirkt nicht auf Bi_2O_4 ein. HAUSER u. VANINO.

		Berechnet von WEINLAND.	HEINTZ. Nach 3) bei 100° getrocknet.[1]		SCHRADER. Nach 3) bei 120° getrocknet.		MUIR. Nach 1) bei 18° bis 200° getrocknet.
2Bi	416.0	86.67	86.25	86.77	86.5	86.7	86.81
4O	64.0	13.33	13.75	13.23	13.6	13.3	13.19
Bi_2O_4	480.0	100.00	100.00	100.00	100.1	100.0	100.00

[1]) Enthält noch ca. 1 % Wasser, nach dessen Abzug die angegebenen Zahlen berechnet sind. HEINTZ. — Berechnet für Bi_2O_4: 96.7 % Bi_2O_3, 3.3 % O; gefunden: 96.5 % Bi_2O_3, 3.36 % O, 0.14 % H_2O (dargestellt nach 1); 95.9 und 96.48 % Bi_2O_3, 3.37 und 3.25 % O (dargestellt nach 5). DEICHLER.

		Berechnet von WEINLAND.	SCHRADER. Nach 3) über Schwefelsäure getrocknet.		WERNICKE.	MUIR. Nach 1) über H_2SO_4 getrocknet.			DEICHLER. Nach 1).
Bi	208.0	80.62	82.0	81.33	80.75	81.16	Bi_2O_3	89.9	89.27
2O	32.0	12.40	11.9	12.60			O	3.1	3.21
H_2O	18.0075	6.98	6.1	6.27		6.5	H_2O	6.9	7.06
BiO_2,H_2O	258.0	100.00	100.0	100.20			$Bi_2O_4,2H_2O$	99.9	99.56

Berechnet für Bi_2O_4,H_2O: 96.38 % Bi_2O_4, 3.62 % H_2O; gefunden bei einer bei 110° getrockneten Probe: 4.5 % H_2O, bei einem über Schwefelsäure getrockneten Oxyd (s. oben) 96.68 % Bi_2O_4, 4.26 % H_2O. MUIR. Berechnet für $Bi_2O_4,{}^1/_2H_2O$: 98.16 % Bi_2O_4, 1.84 % H_2O; gefunden: 97.9 % Bi_2O_4, 2.1 % H_2O. L. SCHNEIDER.

b) Bi_2O_5. — Dunkelrotes Pulver. Spez. Gew. 5.10 bei 20° annähernd. MUIR. — Geht beim Erhitzen im Luft- oder Sauerstoffstrom auf 250° in Bi_2O_4 (die Abgabe von O beginnt bei 150°), auf 305° in gelbes Bi_2O_3 über. H reduziert bei 215° zu Bi_2O_4, bei 255° zu Bi_2O_3;

bei CO beginnt die Reduktion schon bei 75°. Geht in feuchter Luft in die Wismutsäure über; bei längerer Berührung mit W. erleidet es Reduktion zu Hydraten niedrigerer Oxyde. MUIR. — Das Verhalten gegen H_2S und Alkalimetallsulfide s. unter „Wismut und Schwefel" (vgl. S. 979). — Zersetzt trockenen H_2Se unter Feuererscheinung; leitet man das Gas zu dem in KOH-haltigem W. verteilten Oxyd, so entsteht ein schwarzgraues, feines Pulver, welches aus Bi, Se und O besteht, aber keine einfache Zus. zeigt. HILGER u. VAN SCHERPENBERG. Wird von verd. HNO_3 wenig oder gar nicht angegriffen, konz. HNO_3 verwandelt es zunächst in Bi_2O_4, MUIR, dann findet Lsg. statt unter B. von $Bi(NO_3)_3$, STROMEYER, HOFFMANN; HCl löst unter Entw. von Cl, H_2SO_4 und H_3PO_4 unter Entw. von O; HJ bildet BiJ_3 unter Abscheidung von Jod. STROMEYER. Verd. H_2SO_4 führt in Bi_2O_4 über. HOFFMANN. — Ueber die Einw. von HFl auf Wismutsäure bzw. Kaliumbismutat: WEINLAND u. LAUENSTEIN (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 46); s. unter „Wismut und Fluor". — Wss. H_2SO_3 verwandelt langsam in $Bi_2(SO_4)_3$. STROMEYER. Beim Erhitzen im Chlor- oder Bromstrom bilden sich $BiCl_3$ bzw. $BiBr_3$ und in geringer Menge das Oxychlorid $Bi_3O_2Cl_3$ und das Oxybromid $Bi_{11}O_{13}Br_7$ (s. unter „Wismut und Chlor, bzw. Brom"). MUIR. — $SiCl_4$ wirkt beim Erhitzen im Rohr auf 370 bis 380° zunächst reduzierend und dann chlorierend nach: $Bi_2O_5 + SiCl_4 = Bi_2O_3 + SiO_2 + 4Cl$; $2Bi_2O_3 + 3SiCl_4 = 4BiCl_3 + 3SiO_2$. RAUTER (*Ann.* **270**, (1892) 251). $SnCl_2$ verwandelt in gelbe Verbb., wohl dieselben, welche bei seiner Einw. auf Bi_2O_3 entstehen (s. S. 951). SCHIFF. Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure wirken in wss. Lsg. für sich allein auch beim Sieden nicht ein, bei Ggw. von H_2SO_4 findet Oxydation statt unter heftigem Schäumen. STROMEYER. Oxalsäure verwandelt schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entw. von CO_2 in Wismutoxalat. HOFFMANN. Alkoholische Lsgg. von Oxalsäure oder Zucker wirken nicht reduzierend. SCHIFF. Ein Gemenge des Oxyds mit Kohle, Zucker oder anderen organischen Substanzen glimmt nach der Entzündung durch eine glühende Kohle wie Zunder fort. STROMEYER. Alkalische Zuckerlsgg. reduzieren beim Erwärmen zunächst zu niederen gelben Oxyden, dann zu Metall. Guajaktinktur wird gebläut. SCHIFF.

		Ber. von WEINLAND.	ARPPE.	HEINTZ.	MUIR.	HILGER u. VAN SCHERPENBERG.
2Bi	416.0	83.87	84.22—84.30	84.80 [1])	83.76—83.87	84.2
5O	80.0	16.13				
Bi_2O_5	496.9	100.00				

[1]) Nach Abzug von 1.40 % K_2O und 1.83 % H_2O.

c) *Verbindungen des Wismutpentoxydes.* α) *Mit Wasser. Wismutsäure.* Bi_2O_5,H_2O bzw. $HBiO_3$. — Scharlachrotes Pulver. Spez. Gew. 5.75 bei 20° annähernd. Geht bei 120° in das Anhydrid über. Rötet befeuchtetes Lackmuspapier nicht. MUIR.

		Berechnet von WEINLAND.	ARPPE.		MUIR.	
Bi	208.0	80.93	81.17	18.44	81.38	81.83
3O	48.0	18.68				
H	1.0	0.39	0.37	0.36	0.39	0.39
$HBiO_3$	257.0	100.00				

Berechnet für $HBiO_3$: 6.2 % O, 90.2 % Bi_2O_3, 3,5 % H_2O; gefunden (dargestellt nach 1): 5.72 % O, 90.77 % Bi_2O_3, 3.81 % H_2O. DEICHLER.

β) *Mit Basen. Bismutate.* — Die Säure bildet ein normales Natriumsalz, MORATH u. LORCH, und verschiedene mehr oder weniger saure Kaliumsalze, HOFFMANN, DEICHLER, welche indessen nur entstehen können, falls sich die Säure in statu nascendi befindet. Nach MUIR (*J. Chem. Soc.* **29**,

(1876) 151; 51, (1887) 77) löst sich in h., höchst konz. (beim Erkalten erstarrender) Kalilauge auf 1 T. KOH nur $^1/_{100}$ T. Wismutsäure. Die aus diesen Lsgg. nach dem Verdünnen beim Stehen an der Luft sich ausscheidenden oder durch Neutralisation zu erhaltenden rötlich- oder gelblichweißen Körper sind im wesentlichen Bi_2O_4 bzw. Bi_2O_3. Auch aus der bei der Einw. von Cl auf in KOH, D. 1.539, verteiltes Bi_2O_3 neben dem roten höheren Oxyd erhaltenen Fl. fällt bei annähernder Neutralisation mit HCl ein weißer, vorwiegend aus $Bi(OH)_3$ bestehender Körper aus. Schmilzt man die Säure mit KOH, so bleibt bei der Behandlung der entstehenden gelben Schmelze mit h. W. Bi_2O_3 zurück. MUIR. — Nach ARPPE ist die Wismutsäure in KOH etwas l.; beim Ansäuern der Lsg. scheidet sich ein rötlichweißer Körper ab, dessen roter Bestandteil ein Kaliumbismutat der Formel $KBiO_3,HBiO_3$ darstellt. — Ueber die B. von Wismutkaliumbismutaten vgl. ANDRÉ, HOFFMANN (s. S. 962) und JACQUELAIN (*a. a. O.* u. 5. Aufl.), sowie die Kritik MUIR's (*J. Chem. Soc.* 33, (1878) 197) über die Angaben des letzteren. — Das Natriumbismutat ist ziemlich unbeständig; beim Behandeln mit h. W. und mit verd. Säuren verwandelt es sich in ein Gemenge von niedrigeren Oxyden des Wismuts. MORATH u. LORCH, DEICHLER. Nach HOFFMANN läßt sich den Kaliumsalzen das Alkali mit CO_2-haltigem W. ohne Zers. der Wismutsäure fast ganz entziehen; verd. HNO_3 wirkt auch auf die Wismutsäure reduzierend. (Vgl. die Darst.) — Nach GUTBIER u. BÜNZ (*Z. anorg. Chem.* 48, (1906) 294; 52, (1907) 124) ist weder DEICHLER's Kaliumbismutat noch LORCH's Natriummetabismutat ein einheitlicher Körper. Wenn man nach LORCH's Methode (s. bei „Wismut und Natrium") $Bi(OH)_3$ bei Ggw. von NaOH oxydiert, erhält man überhaupt keine Prodd., welche sich von der sog. Wismutsäure ableiten. — Weiteres s. bei „Wismut und Kalium bzw. Natrium".

Wismut und Stickstoff.

Uebersicht: A. *Wismutnitrid*, BiN, S. 968. — B. *Basisches Wismutnitrit*, $BiO.NO_2$, $^1/_2H_2O$, S. 969. — C. *Wismutnitrate*. I. Literatur, S. 969. — II. Geschichtliches und Allgemeines, S. 969. — III. Basische Nitrate (Spezialübersicht im Text), S. 969. — IV. Normales Wismutnitrat. $Bi(NO_3)_3$. α) Mit $5H_2O$, S. 973. — β) Mit $2H_2O$, S. 974. — γ) Mit $1^1/_2H_2O$, S. 974. — δ) Verbindungen des $Bi(NO_3)_3$, S. 974. — V. Wismutpernitrat, S. 974.

A. *Wismutnitrid.* BiN. — Bringt man BiJ_3 mit fl. NH_3 in Berührung, so geht es schnell in Lsg., wobei ein rotbrauner Rückstand bleibt, vermutlich ein basisches Salz, dessen Menge durch Zusatz von Kaliumamid zur Lsg. vermehrt wird. — Läßt man BiJ_3-Lsg. in eine Lsg. von KNH_2 einfließen, so bildet sich ein dunkler brauner Nd. und gleichzeitig scheidet sich mehr oder weniger metallisches Bi als Spiegel auf den Wänden des Einschlußrohres ab: $BiJ_3 + 3KNH_2 = BiN + 3KJ + 2NH_3$. Der Nd. setzt sich gut ab und kann leicht ausgewaschen werden. Beim Trocknen geht seine Farbe in sehr dunkles Braun, fast in Schwarz über und allmählich scheint Zers. stattzufinden, wie daraus hervorgeht, daß beim Behandeln des trockenen Nd. mit verd. HCl zur Vorbereitung für die Analyse immer metallisches Bi zurückbleibt. Beim Erhitzen explodiert die trockene Substanz, und ebenso bei der Berührung mit W. und verd. Säuren. Für die Analyse wurde die Substanz durch langsame Einw. von Wasserdampf zersetzt und dann in HCl oder HNO_3 gelöst. — Auch $BiBr_3$ löst sich leicht in fl. NH_3 unter Abscheidung einer voluminösen weißen M. eines basischen Salzes, das sich im Ueberschuß von NH_4Br löst. Diese Lsg. gibt auf Zusatz einer Lsg. von KNH_2 gleichfalls braunes Wismutnitrid. E. C. FRANKLIN (*Z. anorg. Chem.* 46, (1905) 30).

	Berechnet für BiN.	FRANKLIN.[1] Gefunden.	
Bi	93.7	93.7	93.6
N	6.3	6.2	6.3

[1]) Der gefundene Prozentgehalt wurde nach Abzug des beigemengten met. Bi auf den in HCl lösl. Teil umgerechnet. FRANKLIN.

B. *Basisches Wismutnitrit.* $BiO.NO_2,{}^1/_2H_2O$. — $NaNO_2$ gibt in jeder Konzentration beim Versetzen mit Wismutnitratmannitlsg. (s. S. 957 u. 973) einen dicken kristallinischen Nd. In ganz verd. Lsgg. ist er gelblich-weiß, schon bei geringer Konzentration ist er rein gelb; der getrocknete Nd. ist schön gelblich-weiß. Beim Erhitzen über 60° entweicht NO_2, ohne daß sich das Aussehen des Salzes verändert. In HCl ist es sll., und die Lsg. läßt beim Verdünnen mit W. basisches Salz fallen. Das W. entweicht beim Stehen im Vakuumexsikkator über H_2SO_4. KOH scheidet $Bi(OH)_3$ ab, KJ wirkt in der Kälte nicht ein, beim Erwärmen bildet sich gelbes Jodid; H_2S scheidet sofort Bi_2S_3 ab. — Ber. für $BiO.NO_2,{}^1/_2H_2O$: 74.55 % Bi; gef. 74.40 % Bi. VANINO u. HARTL (*J. prakt. Chem.* [2] **74**, (1906) 150).

Das normale Wismutnitrit, $Bi(NO_2)_3$, ist nicht bekannt; von W. C. BALL (*Proc. Chem. Soc.* **21**, 129; *C.-B.* **1905**, I, 1696) wurden aber Verbb. desselben mit den Nitriten des K, Na und NH_4 von der allgemeinen Zus. $3MeNO_2,Bi(NO_2)_3,xH_2O$ (Me = K, Na, NH_4) sowie Doppelverbb. mit Alkalinitraten erhalten. — Siehe hierüber bei „Wismut und Kalium bzw. Natrium".

C. *Wismutnitrate.* — **I. Literatur:** F. B. ALLAN (*Am. Chem. J.* **25**, (1901) 307; *C.-B.* **1901**, I, 1086); BECKER (*Arch. Pharm.* [2] **55**, (1848) 1, 129; **79**, (1854) 1); BERZELIUS (*Lehrbuch*, 5. Aufl., III, 783); BUCHOLZ (5. Aufl. ds. Handbuches und in der ersten Abhandlung von BECKER); DITTE (*Compt. rend.* **79**, (1874) 956; **84**, (1877) 1317; *Pharm. J.* [3] **5**, (1875) 888); DULK (*Repert.* **33**, 1); DUFLOS (*Schw.* **68**, 191; *N. Br. Arch.* **23**, 307; *J. B.* **1883**, 157); B. FISCHER (*Arch. Pharm.* **232**, (1894) 464); GLADSTONE (*J. prakt. Chem.* **44**, 179; *Mem. Chem. Soc.* **3**, 480); GRAHAM (*Ann.* **29**, (1839) 16); GROUVELLE (*Ann. Chim. Phys.* [2] **19**, (1821) 141); HEINTZ (*Pogg.* **63**, (1844) 83; *J. prakt. Chem.* **45**, (1836) 105); HERBERGER (*Repert.* **55**, 289, 306); JANSSEN (*Arch. Pharm.* [2] **68**, (1851) 1, 129; **77**, (1854) 241; **78**, (1854) 1); LAURENT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **36**, (1852) 353); LÖWE (*J. prakt. Chem.* **74**, (1858) 341); LÜDDECKE (*Ann.* **140**, (1866) 277); ROUSSEAU u. TITE (*Compt. rend.* **115**, (1892) 174); RUGE (*J. prakt. Chem.* **96**, (1865) 117); G. M. RUTTEN (*Z. anorg. Chem.* **30**, (1902) 342; *C.-B.* **1902**, I, 1195); E. SCHMIDT (*Pharm. Chem.*, 3. Aufl. **1893**, 116); A. DE SCHULTEN (*Bull. soc. chim.* [3] **29**, (1903) 720; *C.-B.* **1903**, II, 615); YVON (*Compt. rend.* **84**, (1877) 1161).

II. Geschichtliches und Allgemeines. — LIBAVIUS (1600) beobachtete zuerst, daß eine Lsg. von Bi in HNO_3 durch W. gefällt wird. LEMERY (1681) ließ das „magistère de bismut" durch Versetzen der Lsg. des Nitrates mit NaCl-haltigem W. darstellen und empfahl das Präparat als Schminke. Durch ODIER (1786) kam es in medizinische Verwendung. H. KOPP. In neuerer Zeit wird basisches Wismutnitrat als „Schminkweiß", „Perlweiß" zum Schminken benutzt. CL. WINKLER. Vgl. auch unter „Verwendung des Bi". — Ueber die Zus. der basischen Wismutnitrate, welche bei der Einw. von W. auf das neutrale Nitrat bzw. auf Lsgg. von Bi in HNO_3 entstehen, ist von den älteren Forschern, namentlich BECKER und JANSSEN, lange Streit geführt worden. Nach den neueren Untersuchungen von ALLAN (*Am. Chem. J.* **25**, (1901) 307) und RUTTEN (*Z anorg. Chem.* **30**, (1902) 342) über das System Bi_2O_3, N_2O_5 und H_2O kann nur die Existenz der unten näher beschriebenen basischen Nitrate als sicher gestellt gelten. Von BECKER und JANSSEN wurden für verschiedene Salze Formeln aufgestellt, wie $5Bi_2O_3,3N_2O_5,8H_2O$ — $4Bi_2O_3,3N_2O_5,9H_2O$ — $5Bi_2O_3,4N_2O_5,9H_2O$. RUTTEN konnte diese Salze nicht erhalten. Es spricht nicht nur ihre komplizierte Zus. gegen die einheitliche Natur dieser Stoffe, RUGE, es ist vielmehr auch anzunehmen, daß die Dauer des Auswaschens, die Art des Trocknens und die angewendeten analytischen Methoden von Einfluß auf die Analysenergebnisse waren. RUTTEN. Dasselbe gilt vielleicht auch für das von DE SCHULTEN (*Bull. soc. chim.* [3] **29**, (1903) 722) erhaltene Salz $5Bi_2O_3,4N_2O_5,8H_2O$ und das von RUTTEN erhaltene Salz $10Bi_2O_3,9N_2O_5,7H_2O$. — Eine Ableitung dieser basischen Wismutnitrate von kondensierten Salpetersäuren s. GRAHAM-OTTO, 5. Aufl. 1881, II, 629.

III. Basische Wismutnitrate. *Uebersicht:* α) $2Bi_2O_3,N_2O_5,H_2O$, S. 969. — β) $6Bi_2O_3,5N_2O_5$,8 oder $9H_2O$, S. 970. — γ) $Bi_2O_3,N_2O_5,2H_2O$, S. 970. — δ) Bi_2O_3,N_2O_5,H_2O, S. 971. — ε) $Bi_2O_3,2N_2O_5$,1 (oder 2) H_2O, S. 972.

α) $2Bi_2O_3,N_2O_5,H_2O$. — Kann als Bismutoylbismutylorthonitrat, $(BiOH)(BiO)NO_4$, angesehen werden. WEINLAND (6. Aufl. ds. Handbuches, S. 1038; Bismutoyl = BiOH; vgl. S. 957). — Bildet sich als kristallinisches Endprodukt aus sämtlichen Wismutnitraten bei so lange fortgesetzter Behandlung mit k. oder h. W., bis dieses keine HNO_3 mehr aufnimmt. RUGE, LÜDDECKE, DITTE, RUTTEN. — Schweres, schneeweißes, mikrokristallinisches Pulver. Die Kriställchen des mit h. W.

dargestellten Salzes sind sehr schön ausgebildet und scheinen dem regulären System anzugehören; die Kristallform des mit k. W. bereiteten Nitrates ist weniger regelmäßig. Enthält, bei 100° getrocknet, ein Mol. H_2O. — RUGE. Wird auch durch kochendes W. nicht weiter verändert. RUGE, LÜDDECKE, DITTE, RUTTEN. Ist bei 50° im Gleichgewicht mit Salpetersäurelsgg. von 0.057 bis 0.285 normal, bei 75° mit Salpetersäurelsgg. von 0.109 bis 0.314 normal. Bei 50° gibt es keinbasisches Nitrat mit weniger N_2O_5, als der Verb. α), und mit mehr N_2O_5, als der Verb. β) entspricht. ALLAN. — Erhitzt man das Salz mit sehr viel W., welches man mehrere Male erneuert (unter Zusatz eines Stückchens Marmor zur Sättigung der freiwerdenden Säure) im geschlossenen Rohr längere Zeit auf 200° bis 205°, so erhält man schließlich kristallinisches Bi_2O_3. ROUSSEAU u. TITE.

		Ber. von WEINLAND.	RUGE. a)	b)	LÜDDECKE. c)	RUTTEN.		ALLAN. Berechn.	Gef.
Bi_2O_3	928.0	88.04	87.91	88.16	87.80	88.05	Bi	78.97	78.86
N_2O_5	108.08	10.25	10.25	10.10	10.27	10.01	NO_3	11.76	11.80
H_2O	18.0075	1.71	1.92	1.81		1.92			
$2Bi_2O_3,N_2O_5,H_2O$	1054.1	100.00	100.08	100.07		99.98			

a) war mit kaltem, b) und c) mit h. W. dargestellt worden.

β) $6Bi_2O_3,5N_2O_5$ *mit* 8 *oder* 9 *Mol.* H_2O. — Setzt sich ab aus der wss. Lsg. der Schüppchen $Bi_2O_3,N_2O_5,2H_2O$, nach ein bis zwei Tagen bei gewöhnlicher Temperatur. Die Kristalle sind wahrscheinlich rhombisch (Abbildungen s. im Original), mit einem Auslöschungswinkel von 90°. Es entsteht auch, wenn die Schüppchen bei gewöhnlicher Temperatur mit der Mutterlauge von einer bestimmten Verdünnung in Berührung bleiben und sich umsetzen. Aus dem neutralen Nitrat $Bi(NO_3)_3,5H_2O$ entsteht es beim Erwärmen mit viel W. (z. B. 24 T.), bis der Nd. kristallinisch geworden ist. RUTTEN. Vgl. auch BECKER, JANSSEN, RUGE und HEINTZ. — Ist bei 21° im Gleichgewicht mit HNO_3-Lsgg. von 0.03 bis 0.32 normal, bei 50° mit Lsgg. von 0.285 bis 0.466 normal. ALLAN.

	Berechnet für $6Bi_2O_3,5N_2O_5,9H_2O$.	ALLAN. Gefunden.
Bi	71.65	71.70
NO_3	17.77	17.81

	RUTTEN. Gefunden.	Molek. Verhältnis
Bi_2O_3	79.59 bis 80.45	6
N_2O_5	15.38 „ 15.75	4.96 bis 5.04
H_2O	4.08 „ 4.92	7.96 „ 9.5

γ) $Bi_2O_3,N_2O_5,2H_2O$ oder $(BiO)NO_3,H_2O$ oder $[Bi(OH)_2]NO_3$. — *Bildung und Darstellung.* — 1. Ist das erste faßbare Zersetzungsprod. von neutralem Wismutnitrat durch k. W., sei es, daß man das Salz mit k. W. übergießt, sei es, daß man seine saure Lsg. mit W. fällt. Der entstehende käsige Nd. verwandelt sich rasch in zarte, permutterglänzende Schüppchen. Diese müssen sogleich von der Mutterlauge getrennt und auf Thon getrocknet werden. Mit W. darf das Salz nicht gewaschen werden, da es hierbei Säure verliert und teilweise in α) übergeht. Es hat lufttrocken die Zus. $Bi_2O_3,N_2O_5,2H_2O$. HEINTZ, GMELIN (5. Aufl.), BECKER, RUGE, ALLAN, RUTTEN. Enthält je nach der Temperatur $^1/_2$ bis 2 Mol. Wasser. DITTE. (Vgl. unten das Verhalten beim Erhitzen). Noch bei der Zers. mit W. von 60° wird dieses Salz gefällt, bei Anwendung von heißerem W. bilden sich jedoch basischere Salze. E. SCHMIDT. — Zur Darst. zerreibt man 5 g neutrales Salz allmählich mit 25 ccm W. aufs feinste, preßt die Mutterlauge von dem nach einiger Zeit kristallinisch gewordenen Nitrate ab, rührt noch einmal mit ganz wenig W. an und preßt von neuem ab. RUGE. LAURENT verfährt in der Art, daß er zu einer Lsg. von Bi in HNO_3 so lange h. W. setzt, bis eine beim Umschütteln nur langsam wieder verschwindende Trübung entsteht, und dann erkalten läßt. — Der in einer Lsg. von $Bi(NO_3)_3$ durch W. hervorgebrachte Nd. löst sich, wie schon BUCHOLZ fand, auf Zusatz von

sehr viel W. wieder auf. Aus dieser Lsg. scheidet sich im Laufe einiger Zeit ein basischeres, BECKER, RUGE, dasselbe Salz mit 1/4 Mol. H_2O aus. YVON. — Entsteht auch durch Einw. von k. verd. HNO_3 auf $Bi(NO_3)_3$, wenn die Säure unter 6 % N_2O_5 enthält. RUTTEN. — 2. Bei der Neutralisation von Lsgg. von $Bi(NO_3)_3$ mit Erdalkalimetallkarbonaten. YVON. — 3. Scheidet sich aus, wenn es bei der Einw. von HNO_3 auf Bi an der Säure fehlt, RUGE, oder beim Erwärmen einer konz. Lsg. von $Bi(NO_3)_3$ mit gepulvertem Bi, BECKER. — Bringt man $Bi(NO_3)_3$ mit $Bi(OH)_3$ in den für γ) berechneten Mengen zusammen, so entsteht kein einheitliches Salz. B. FISCHER.

Eigenschaften. — Schneeweißes, perlmutterglänzendes, kristallinisches Pulver. Die Kriställchen sind teils nadelförmig, teils flach prismatisch, BECKER, RUGE, nach 3) mitunter bis 1 cm lang, RUGE, teils bilden sie regelmäßig sechsseitige Täfelchen, DITTE; u. Mk. äußerst dünne, gestreifte, kristallinische Plättchen, ohne bestimmte Kristallform, doppelbrechend. RUTTEN. — Das von YVON aus der Lsg. des Nd. in viel W. — s. unter 1) — erhaltene, nach anderen Autoren ein basischeres Nitrat vorstellende Salz mit einem Wassergehalt von 1/4 Mol. kristallisiert nach DES CLOIZEAUX (*Compt. rend.* **84**, (1877) 1162) triklin. Beobachtete Formen: c{001}, p{110}, p'{1$\bar{1}$0}. (110):(1$\bar{1}$0) = 57°20'; (001):(110) = 56°25'; (001):(1$\bar{1}$0) = 67°8'. Gibt bei 100 bis 120° die Hälfte seines Wassergehaltes ab. HEINTZ, BECKER. Verliert bei 260° Säure und Wasser, GLADSTONE; rasch und vollständig geschieht dies beim Glühen. RUGE. Besitzt eine Dampfspannung von etwas über 10 mm, verhält sich beim Erwärmen aber nicht wie die kristallinischen Hydrate anderer Salze, verliert vielmehr sein W. in kontinuierlicher Abhängigkeit vom Dampfdruck. RUTTEN. — Ist nicht lichtempfindlich; s. hierüber unten „Magisterium Bismuti". Löst sich in sehr viel W. bis auf eine geringe Trübung auf, aber aus der Lsg. scheiden sich bald basischere Salze und zwar verschiedene, je nach der Temperatur und Menge des W., aus. RUGE. Wird durch Behandlung mit h. W. in α) verwandelt, DITTE, RUTTEN. W., welches 4.5 g HNO_3 im Liter enthält, ist in der Siedehitze ohne Einw. DITTE. In Berührung mit HNO_3-haltigen Lsgg. bei gewöhnlicher Temperatur geht es in δ) über. RUTTEN. — Färbt sich mit $SnCl_2$-Lsg. orangegelb und allmählich, beim Erhitzen sogleich, braun und dann schwarz. A. VOGEL. Vgl. „Wismutoxydul" S. 951. — Mit γ) identisch ist jedenfalls auch das von DE SCHULTEN (*Bull. soc. chim.* [3] **29**, (1903) 720) nach 1) erhaltene Salz $5Bi_2O_3,5N_2O_5,9H_2O$.

Lufttrocken.		Berechnet von WEINLAND.	BECKER. Nach 1);		nach 3).	RUGE. Nach 1).		DE SCHULTEN. Nach 1).
Bi_2O_3	464.0	76.31	77.33	77.51	77.47	76.59	77.35	76.83
N_2O_5	108.08	17.77	17.20	17.23	17.09	17.78	17.88	17.82
$2H_2O$	36.015	5.92				5.99		5.35
$Bi_2O_3,N_2O_5,2H_2O$	608.1	100.00				100.36		100.00

δ) Bi_2O_3,N_2O_5,H_2O. — 1. Bildet sich beim Erhitzen von $Bi(NO_3)_3,5H_2O$ und von III, γ) und III, ε) auf 78° bis zur Gewichtskonstanz, RUGE; nach YVON bildet es sich bei längerem Erhitzen von $Bi(NO_3)_3$ auf 120°, nach GLADSTONE beim Erhitzen desselben Salzes während einiger Zeit auf 149°. Die Zers. von $Bi(NO_3)_3$ findet schon bei 75.5° statt. RUTTEN. — 2. Aus γ), wenn dieses mit der Mutterlauge, worin es sich nach 1) gebildet hat, oder mit verd. HNO_3 in Berührung bleibt. Man bereitet es am schnellsten, wenn man 1 T. $Bi(NO_3)_3,5H_2O$ mit 1 T. W. behandelt und dann so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Schüppchen in schwere Kristalle übergegangen sind. RUTTEN. — 3. Bei der Einw. von mit viel A. versetzter HNO_3 (1 Mol.) auf mit A. angerührtes $Bi(OH)_3$ (1 Mol.). Bei der Einw. von wss. HNO_3 bildet sich ein seinem Gehalt an Bi nach sich α) näherndes Salz. B. FISCHER. — Nach 2) dargestellt kristallisiert es in (wahrscheinlich) monoklinen Kristallen mit einem Auslöschungswinkel von 10 bis 15°. Diese

gehen in Berührung mit der Mutterlauge mit der Zeit teilweise in hexagonale Prismen über. Durch Erhitzen von $Bi(NO_3)_3,5H_2O$ dargestellt, kristallisiert es nur in diesen hexagonalen Prismen. Läßt sich mit verd. HNO_3 (10 % N_2O_5) ohne Zers. waschen. RUTTEN (Abbildungen s. im Original). — Nach YVON hat das durch Erhitzen von $Bi(NO_3)_3$ auf 120° erhaltene Salz die Zus. $Bi_2O_3,N_2O_5,\frac{1}{2}H_2O$; s. hierzu RUTTEN (*Z. anorg. Chem.* **30**, (1902) 367).

		Ber. von WEINLAND.	GLADSTONE. Nach 1).	RUGE. Nach 1).	RUTTEN. Nach 2).
Bi_2O_3	464.0	78.63	79.23	78.51	78.5 bis 78.9
N_2O_5	108.08	18.32	18.49	18.49	18.2 „ 18.4
H_2O	18.0075	3.05	3.22	2.88	2.8 „ 3.1
Bi_2O_3,N_2O_5,H_2O	590.1	100.00	100.94	99.88	

GMELIN. Nach 1) bei 100°.	HEINTZ. Nach 1) bei 100° bis 120°.		FISCHER. Nach 3).
80.67	79.92	79.40	80.44
16.41	17.85	17.78	18.03
2.92	2.17	2.40	
100.00	99.94	99.58	

Berechnet für $Bi_2O_3,N_2O_5,\frac{1}{2}H_2O$: 79.85 % Bi_2O_3, 18.60 % N_2O_5, 1.55 % H_2O; gefunden: 80.11 % Bi_2O_3, 18.70 % N_2O_5, 1.5 % H_2O. YVON.

Das *Bismutum subnitricum* oder *Magisterium Bismuti* der Arzneibücher wird durch Zers. von Wismutnitrat mit W. dargestellt und bildet je nach der Menge und der Temperatur dieses letzteren ein wechselndes Gemenge von Bismutylnitrat γ) und δ) mit Bismutoylbismutylnitrat α). RUGE, DITTE. Beispielsweise zeigt das nach der Vorschrift des deutschen Arzneibuches, welches 1 T. Nitrat mit 4 T. W. verreiben und diese Mischung in 21 T. sd. W. eingießen läßt, bereitete Bism. subnitric. einen zwischen 79 und 82 % schwankenden Gehalt an Bi_2O_3. Ueber die Zus. und Prüfung des Wismutsubnitrats des deutschen Arzneibuches: H. THOMS (*Ber. Dtsch. Pharm. Ges.* 8, 119; *C.-B.* 1898, II, 59). — Das Magisterium Bismuti kann die Verb. Bi_2O_3,N_2O_5,H_2O nicht enthalten, da alle Pharmakopöen die Verwendung von h. W. vorschreiben; es besteht vielmehr aus $10Bi_2O_3,9N_2O_5,7H_2O$ oder $6Bi_2O_3,5N_2O_5,8H_2O$ oder aus einem Gemisch von beiden. Durch langwieriges Auswaschen kann eine teilweise Umsetzung zu $2Bi_2O_3,N_2O_5,H_2O$ eintreten. RUTTEN. — Früher wurde das Bism. subn. durch Zers. des neutralen Nitrates mit kaltem W. dargestellt; seit DUFLOS gezeigt hat, daß man durch Fällung mit heißem W. ein feinkörnigeres Präparat erhält, wird solches verwendet. Um das bei der Fällung in Lsg. bleibende Nitrat gleichfalls in basisches Salz zu verwandeln, fügt man nach RUGE auf 1 T. neutrales Nitrat nach der Fällung 0.54 T. krist. Na_2CO_3 hinzu; die saure Rk. muß bestehen bleiben. JANSSEN läßt NH_3 zusetzen. LÖWE verfährt in der Art, daß er die vom ausgefällten basischen Nitrat getrennte Fl. im Wasserbade zur Trockene verdampft, den Rückstand mit W. aufnimmt, wieder eindampft und so fort, bis das Nitrat nicht mehr nach HNO_3 riecht. Er fand ferner, daß man das Bism. subnitric. mit einer kalten Lsg. von NH_4NO_3 (1 : 500) ohne Zers. auswaschen kann. — Von Verunreinigungen des Bi gehen nicht selten As, Ag und Pb, zuweilen auch Te in das basische Nitrat über und zwar namentlich dann, wenn die Lsg. des Bi in HNO_3 direkt zur Fällung benutzt wird ohne vorhergehende Darst. des Nitrates. Ein silberhaltiges Präparat ist lichtempfindlich; ein reines nicht. KLAPROTH, BUSCH (*Br. Arch.* **24**, 341). Vgl. hierüber „Reinigung des Wismuts", S. 937, ferner SCHMIDT (*Pharmaceut. Chemie*, 3. Aufl. 1893, I, 1, 416), R. SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* [2] **23**, (1881) 84), GROSSMANN (*Arch. Pharm.* [3] **22**, (1884) 297), CHEVALIER (*J. Pharm.* **15**, 383), REINSCH (*Repert.* **64**, 206), WITTSTEIN (*Repert.* **74**, 243). Ueber den Gehalt an Pb s. CARNOT (*Compt. rend.* **86**, (1878) 718; **87**, (1878) 208), CHAPUIS u. LINOSSIER (*Compt. rend.* **87**, (1878) 169), RICHE (*Compt. rend.* **86**, (1878) 1502). Ueber die Verunreinigung mit Te s. oben S. 949; über den Gehalt an NH_4NO_2: CROUZEL (*Ann. chim. anal. appl.* **10**, 349; *C.-B.* **1905**. II, 1116). — Ueber die Verwendung von bas. Wismutnitrat in der Harnanalyse: E. C. BEHRENDT (*Ber.* **36**, (1903) 3390).

ε) $Bi_2O_3,2N_2O_5$, *mit* 1 (*oder* 2) *Mol.* H_2O. *Bismutoylnitrat.* $(BiOH)(NO_3)_2$. — 1. Neutrales Wismutnitrat verwandelt sich bei längerem Liegen (2 bis 3 Monate) an ganz trockener Luft (über H_2SO_4 und KOH) unter Verlust von W. und HNO_3 in dieses Salz. — 2. Man erwärmt neutrales Wismut-

nitrat so lange (18 bis 19 Tage) auf 50 bis 78°, bis sein Gewicht während 12 Stunden nur noch um Milligramme abnimmt. Trocknet man bei 78° bis zur Gewichtskonstanz, so erhält man δ). — Weißes Pulver. RUGE. — Bei der Zers. von $Bi(NO_3)_3,5H_2O$ bei 75.5° wurde von RUTTEN (*Z. anorg. Chem.* **30**, (1902) 357) ein Salz erhalten, das vielleicht der Zus. $Bi_2O_3,2N_2O_5,2H_2O$ entspricht. Gut ausgebildete Kristalle mit einem Auslöschungswinkel von 40°. RUTTEN.

		Berechnet von WEINLAND.	RUGE. Nach 1)	Nach 2)	
Bi_2O_3	464.0	66.46	66.96	66.57	66.79
$2N_2O_5$	216.16	30.96	29.38	30.29	29.55
H_2O	18.0075	2.58	3.48		3.05
$Bi_2O_3,2N_2O_5,H_2O$	698.2	100.00	99.82		99.39

IV. Normales Wismutnitrat. $Bi(NO_3)_3$. α) *Mit 5 Mol.* H_2O. — Scheidet sich aus einer Lsg. von Bi in erwärmter HNO_3 bei gewöhnlicher Temperatur aus. — Wasserhelle, glasglänzende Kristalle des triklinen Systems. a : b : c = 0.8053 : 1 : 0.6172. α = 90°4′; β = 104°26′; γ = 79°6′. Beobachtete Formen: a{100}, b{010}, c{001}, p{110}, p′$\{1\bar{1}0\}$, q{011}, q′$\{0\bar{1}1\}$, k$\{0\bar{2}1\}$, r{101}, r′$\{10\bar{1}\}$, o$\{\bar{1}11\}$, o′$\{\bar{1}\bar{1}1\}$, s$\{\bar{1}\bar{2}1\}$. Kurz prismatisch nach der Zone [001], etwas tafelig nach a. (100) : (010) = *89°0′; (100) : (110) = *41°40′; (100) : $(1\bar{1}0)$ = 34°46′; (010) : (001) = *83°20′; (001) : (011) = *29°27′; (001) : $(0\bar{1}1)$ = 33°3′; (001) : (100) = *76°55′; (001) : (101) = 32°37′; (001) : $(\bar{1}01)$ = 42°17′; $(\bar{1}10)$: $(\bar{1}11)$ = 46°9′; $(\bar{1}11)$: $(\bar{1}\bar{1}1)$ = 56°40′. Spaltbar nach a. RAMMELSBERG (*Handb.* **1881**, I, 366). — Ist isomorph mit den Nitraten der seltenen Erden (Nd, Pr). G. BODMAN (*Ber.* **31**, (1898) 1237; *Z. anorg. Chem.* **27**, (1901) 254; *C.-B.* **1898**, II, 90; **1901**, II, 18), URBAIN u. LACOMBE (*J. Chim. Phys.* **4**, 105; *C.-B.* **1906**, II, 207). — Das Brechungsvermögen der Lsg. s. BADEN-POWELL (*Pogg.* **69**, (1846) 110) und DITSCHEINER (*Ber. Wien. Akad.* **49**, 326; *J. B.* **1864**, 100). — Spez. Gew. 2.736, PLAYFAIR u. JOULE (*Mem. Chem. Soc.* **2**, (1845) 401), 2.823 bei 20°, CLARKE (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **14**, 281; *J. B.* **1877**, 43). — Verliert fein zerrieben in trockener Luft (über H_2SO_4 und KOH) schon bei gewöhnlicher Temperatur W. und HNO_3, HEINTZ, RUGE, unter allmählichem Uebergang in das Salz III, ε). RUGE. — Erwärmt man das Salz, so beginnt bei 30° die Verflüchtigung von HNO_3, bei etwas höherer Temperatur tritt deutliche Verwitterung ein, bei 60° schmilzt das Salz noch nicht. Bei 78° wird es breiförmig, und allmählich bilden sich zwei Schichten, eine dünnflüssige und darüber eine harte, krustenförmige. Nach zweistündigem Erhitzen auf diese Temperatur ist das Salz trocken; erhält man es längere Zeit bei derselben, so geht es in Bismutoylnitrat III, ε) über. RUGE. Nach GRAHAM verliert das Salz schon bei 87° so viel Säure und Wasser, daß bei weiterer Steigerung der Temperatur auf 260° keine Abnahme des Gewichtes mehr eintritt; der Rückstand enthält 73.29 % Bi_2O_3. GRAHAM. — Seine Umwandlung in Bismutylnitrat beim Erhitzen s. oben unter III, δ). — Hat keinen Schmp., sondern zersetzt sich bei 75.5° in ein basisches Salz III. δ) und in eine Lsg. RUTTEN. Zerfällt beim Glühen unter Hinterlassung von Bi_2O_3. Auf glühenden Kohlen verpuffen die Kristalle schwach mit roten Funken, lebhafter beim Reiben mit Phosphor. BRUGNATELLI (5. Aufl.). — W. zersetzt unter Abscheidung von Bismutylnitrat. III, γ). Die durch eine größere Menge W. gefällte Lsg. enthält Bi und HNO_3 im Verhältnis 1 : 12. DUFLOS. Behandelt man reines $Bi(NO_3)_3$ mit steigenden Mengen W., so nimmt die Menge des in Lsg. gehenden Bi ab. Bei Behandlung von 1 T. Nitrat mit 50000 T. W. geht gar kein Bi mehr in Lsg. ANTONY u. GIGLI (*Gazz. chim. ital.* **28**, (1898) 245; *C.-B.* **1898**, II, 269). — Löst sich vollständig in wss. HNO_3, welche 83 g HNO_3 im Liter enthält. Verdünnt man diese Lsg. mit W., so trübt sie sich. Erhitzt man sie zum Sieden, so scheidet sich ein kristallinisches Salz aus, welches sich beim Erkalten wieder löst. DITTE. — Zusatz von Essigsäure zur salpetersauren Lsg. hebt ihre Fällbarkeit durch W. auf. (Angabe der 5. Aufl.) — Wenn man $Bi(NO_3)_3,5H_2O$ mit Mannit (Dulcit, Sorbit) im einfachen Ver-

hältnis der Mol.-Gew. so lange zusammenreibt, bis die Masse klebrig und leicht knetbar wird, so erhält man beim Uebergießen mit W. eine klare Lsg., die auch durch viel W. nicht gefällt wird und sich zur Darst. von Wismutsalzen eignet. VANINO u. HAUSER (*Z. anorg. Chem.* **28**, (1901) 210), VANINO u. HARTL (*J. prakt. Chem.* [2] **74**, (1906) 142). — Ist l. in Aceton; 100 T. lösen bei 0° 48.66, bei 19° 41.70 T. Nitrat. LASZCYNSKI (*Ber.* **27**, (1894) 2287). — Ueber die Einw. von $Bi(NO_3)_3$ auf das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen: H. GROSSMANN (*Ber.* **38**, (1905) 1711; *Z. Ver. Rübenzucker-Ind.* **1905**, 650, 1058; *C.-B.* **1905**, I, 1592, 1237, 1624).

		Ber. von WEINLAND.	DUFLOS.	BERZELIUS.	GRAHAM.	HEINTZ.	LÜDDECKE.	RUGE.
Bi_2O_3	464.0	47.92	48.3	48.8	49.49	48.87	48.29	47.93
$3N_2O_5$	324.24	33.48	33.5	33.7		32.53	33.93	33.50
$10H_2O$	180.07	18.60	18.2	17.5		18.60	17.49	18.65
$Bi_2O_3,3N_2O_5,10H_2O$	968.3	100.00	100.0	100.0		100.00	99.71	100.08

Früher (5. Aufl.) schrieb man dem Salze auf Grund der Analysen von BERZELIUS, GRAHAM, DUFLOS einen Wassergehalt von $4^1/_2$ Mol. zu, doch geht aus den Analysen, sowohl von Mutterlauge durch Pressen zwischen Filtrierpapier sorgfältig befreiter, als unverwitterter Proben von HEINTZ, LÜDDECKE und RUGE ein solcher von 5 Mol. hervor. YVON fand: 47.44 % Bi_2O_3, 32.61 % N_2O_5, 19.89 % H_2O und berechnet hieraus einen Wassergehalt von $5^1/_2$ Mol. Beinahe dieselben Zahlen (47.45, 32.61, 19.94) fand HEINTZ in einem nur äußerlich getrockneten, nicht zerrieben zwischen Filtrierpapier gepreßten, zweifellos mechanisch W. einschließenden Salze.

β) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Eine Methode zur Darst. läßt sich mit Sicherheit nicht angeben. Wurde zufällig erhalten, als $Bi(NO_3)_3,5H_2O$ auf 75.5° erhitzt, $Bi(NO_3)_3,1^1/_2H_2O$ (s. unten) hinzugefügt und während einiger Stunden auf 72° erwärmt wurde. — Prismatische Kristalle mit einem Auslöschungswinkel von 90°, die sich von der Mutterlauge nicht trennen lassen. — Ihre Zus. wurde aus der Analyse des Kristallbreies und der Lsg. rechnerisch ermittelt. RUTTEN (*Z. anorg. Chem.* **30**, (1902) 356).

γ) *Mit $1^1/_2$ Mol. H_2O.* — Entsteht, wenn man $Bi(NO_3)_3,5H_2O$ oder Bi_2O_3 mit wasserfreier HNO_3 behandelt. — Kristallinisches Pulver, aus Rhombendodekaedern bestehend. Zieht an der Luft schnell W. an und geht in Kristalle von $Bi(NO_3)_3,5H_2O$ über. — Da sich die Kristalle von der Mutterlauge nicht trennen ließen, wurde ihre Zus. aus der Analyse der Lsg. und des Kristallbreies rechnerisch ermittelt. RUTTEN (*Z. anorg. Chem.* **30**, (1902) 355).

δ) *Verbindungen des Wismutnitrates.* — $Bi(NO_3)_3$ bildet mit den Nitraten von Mg, Zn, Ni, Co und Mn Verbb. von der allgemeinen Formel $3\overset{II}{Me}(NO_3)_2,2Bi(NO_3)_3,24H_2O$. Sie gehören dem gleichen Typus an wie die Doppelnitrate der seltenen Erden mit den korrespondierenden Nitraten der Magnesiumgruppe und sind mit diesen isomorph. Zur Darst. löst man die einfachen Nitrate der Mg-Reihe in möglichst wenig h. HNO_3, D. 1.3, zusammen mit der theoretischen Menge Wismutnitrat auf und leitet beim Erkalten die Kristallisation event. durch ein paar Körner des Didymmagnesiumnitrates ein. Die Salze sind mehr oder weniger zerfließlich, verwittern an trockener Luft und werden durch W. zersetzt. URBAIN u. LACOMBE (*Compt. rend.* **137**, (1903) 568; *C.-B.* **1903**, II, 1108). — Ueber Verbb. von $Bi(NO_3)_3$ mit Thioharnstoff: K. A. HOFMANN u. GONDER (*Ber.* **37**, (1904) 242); mit Phenylhydrazin: PASTUREAU (*Compt. rend.* **127**, (1898) 485; *C.-B* **1898**, II, 987).

V. Wismutpernitrat? — $Bi(NO_3)_3$ (fast neutral) gibt mit einer Lsg. von Kaliumpernitrat, KNO_4, einen weißen kristallinischen Nd. E. PIÑERUA ALVAREZ (*Ann. chim. anal. appl.* **11**, (1906) 401; *C.-B.* **1907**, I, 86).

Wismut und Schwefel.

Uebersicht: I. *Wismutsulfide.* A. BiS, S. 975. — B. Bi_2S_3. a) Bildung und Darstellung, S. 976. — b) Physikalische Eigenschaften, S. 976. — c) Chemisches Verhalten, S. 977. — d) Kolloidales Bi_2S_3, S. 978. — C. Sulfobismutite, S. 978. — D. Höhere Sulfide, S. 979. — II. *Wismut, Schwefel und Sauerstoff.* A. Wismutoxysulfide, S. 979. — B. Wis-

mutthiosulfat, S. 980. — C. Wismutsulfite, S. 980. — D. Wismutsulfate, S. 981. — III. *Wismut, Schwefel und Stickstoff.* A. $Bi_2S_{14}O_8N_4H_{16}$, S. 984. — B. $BiNH_4(SO_4)_2,4H_2O$, S. 984.

I. Wismutsulfide. — A. BiS. *Bismutosulfid* (bzw. Bi_2S_2, Bismutodisulfid). *Bildung.* — 1. Bei der Einw. von H_2S auf BiO. SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* [2] **60**, 524; *C.-B.* **1900**, I, 246); HERZ u. GUTTMANN (*Z. anorg. Chem.* **53**, (1907) 71). — 2. Bei der Einw. von H_2S auf das, wie oben (s. S. 951) beschrieben, zu erhaltende Bismutostannat in wss., mit Weinsäure bewirkter Lsg. Läßt man das Gas auf das in W. verteilte Bismutostannat einwirken, so bildet sich dunkelbraunes Bismutosulfostannat der Zus. Bi_2SnS_4 (gefunden: 61.88% Bi, 17.40% Sn, 18.57% S; berechnet: 62.81% Bi, 17.83% Sn, 19.36% S), welchem mit Alkalimetallhydroxyden oder -sulfiden nur schwer sämtliches SnS_2 entzogen werden kann. R. SCHNEIDER (*Pogg.* **97**, (1856) 480). — 3. Beim Erwärmen von $Bi(OH)_3$ mit KCN und KCNS in wss. Lsg. HOFFMANN (*Ann.* **223**, (1884) 134).

Durch Zusammenschmelzen von 10 T. Bi mit 3 T. S, dreimaliges Umschmelzen des entstandenen Gemisches mit neuem Schwefel und rasches Abkühlen erhält man eine strahlige M., in deren Innerem sich eine Druse von Kristallen befindet, welche aus BiS bestehen. WERTHER (*J. prakt. Chem.* **27**, (1842) 65). Daß die Kristalle die Zus. des BiS besitzen, bestätigen zwar HEINTZ (*Pogg.* **63**, (1844) 57) und R. SCHNEIDER (*Pogg.* **91**, (1854) 404); trotzdem sind die Kristalle als Bi_2S_3 anzusehen, welches Bi mechanisch einschließt. SCHNEIDER. Sie zeigen nämlich einmal eine mit der des Bi_2S_3 durchaus übereinstimmende Kristallform, G. ROSE (*Pogg.* **91**, (1854) 401): WERTHER hatte die Kristalle für quadratische Prismen erklärt. Dann lassen sich in der Form des Bi_2S_3 kristallisierende Mischungen von diesem mit Bi auch in anderen Verhältnissen darstellen; das spez. Gew. dieser Körper entspricht dem unter der Annahme berechneten, daß sie Gemenge von Bi_2S_3 mit Bi darstellen. Schmilzt man Bi bei möglichst niedriger Temperatur mit S zusammen, so erhält man eine M., deren Zus. sich derjenigen des Bi_2S_3 nähert; schmilzt man dagegen die Elemente bei sehr hoher Temperatur zusammen, oder erhitzt man Bi_2S_3 bei Luftabschluß sehr stark, so entstehen schwefelärmere Stoffe, bzw. es hinterbleibt in letzterem Falle fast reines Bi. Schließlich scheidet sich bei der Behandlung der Kristalle mit h. konz. HCl metallisches Bi von kristallinisch-faseriger Beschaffenheit ab. SCHNEIDER. — Ueber die Gleichgewichte in Schwefel-Wismut-Schmelzen s. PÉLABON (*Compt. rend.* **132**, (1901) 78; **137**, (1903) 648, 920; *C.-B.* **1901**, I, 363; **1903**, II, 1267; **1904**, I, 79), ATEN (*Z. anorg. Chem.* **47**, (1905) 386; *C.-B.* **1906**, I, 18): PÉLABON schloß aus der Schmelzkurve auf die Existenz von BiS und nahm an, daß BiS und Bi in geschmolzenem Zustande sich zu homogenen Fll. vereinigen können, deren Erstarrungspunkte zwischen 255° und 685°, dem Erstarrungspunkte des BiS, liegen. ATEN fand aber keine Andeutung für den Schmp. einer Verb. BiS oder einen Uebergangspunkt in die Verb. Bi_2S_3. Auch ein eutektischer Punkt von annähernd der Zus. BiS war nicht vorhanden. Vgl. HERZ u. GUTTMANN (*Z. anorg. Chem.* **53**, (1907) 71). — VANINO u. TREUBERT (*Ber.* **32**, (1899) 1078) vermuteten, daß das nach 2) gebildete BiS gleichfalls ein Gemenge von Bi_2S_3 und Bi sei; ihre Zweifel sind aber nicht gerechtfertigt. SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* [2] **60**, 524; *C.-B.* **1900**, I, 245), HERZ u. GUTTMANN (*Z. anorg. Chem.* **53**, (1907) 71).

Darstellung. — 1. Man erhitzt das nach der Methode von SCHNEIDER oder von TANATAR (vgl. S. 951 u. 952) dargestellte BiO in einem Strom von trockenem H_2S, bis das schwarze BiO sich durchgehend grau gefärbt hat. Erhitzt man wesentlich höher als bis zur beginnenden Graufärbung (120°), so tritt Zers. ein. Man läßt im H_2S-Strome erkalten. SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* [2] **60**, 524; *C.-B.* **1900**, I, 245), HERZ u. GUTTMANN (*Z. anorg. Chem.* **53**, (1907) 71). — 2. Man löst Wismuttartrat (8 T.) in der nötigen Menge KOH, verdünnt die Lsg. mit luftfreiem W. auf 1500 ccm und leitet, nachdem man eine alkalische Lsg. von $SnCl_2$ (2 T.) hinzugefügt hat, in die dunkelbraun gefärbte Fl. H_2S bis zur Entfärbung. Das gefällte BiS — das Sn bleibt als Sulfosalz in Lsg. — wird zunächst mit h., KOH-haltigem W. und schließlich mit reinem W. gewaschen und im Wasserbad getrocknet. SCHNEIDER.

Eigenschaften. — Nach 1) dargestellt, schiefergraues Pulver, SCHNEIDER, D. 7.6 bis 7.8, welches beim Reiben im Achatmörser Metall-

glanz annimmt, HERZ u. GUTTMANN. Nach 2) dargestellt, schwarzes, glanzloses Pulver, welches durch gleitenden Druck in beinahe metallglänzende Blättchen verwandelt wird; enthält nach dem Trocknen im Wasserbade eine etwa $^1/_2$ Mol. entsprechende Menge H_2O, scheint also ein Hydrat zu sein. SCHNEIDER (*Pogg.* **97**, (1856) 480). Ist, nach 3) erhalten und über H_2SO_4 getrocknet, wasserfrei. HOFFMANN. — An der Luft ziemlich beständig, SCHNEIDER; beim Erhitzen bildet sich SO_2, HERZ u. GUTTMANN. Beim Behandeln mit HCl wird H_2S entwickelt, während $BiCl_3$ in Lsg. geht und met. Bi in schwammigem Zustande nach: $3BiS + 6HCl = Bi + 2BiCl_3 + 3H_2S$ zurückbleibt; kocht man lange mit HCl bei Luftzutritt, so wird das Bi allmählich gelöst. — SCHNEIDER. — Zerfällt, in trockenem CO_2 auf Rotglut erhitzt, in Bi und Bi_2S_3. SCHNEIDER. — Ueber die Einw. von H auf BiS: PÉLABON (*Compt. rend.* **132**, (1901) 78; *C.-B.* **1901**, I, 363); über die Schmelzbarkeit der Gemische von BiS mit Ag_2S und Sb_2S_3: PÉLABON (*Compt. rend.* **137**, (1903) 920; *C.-B.* **1904**, I, 79).

		Ber. von SCHNEIDER.	SCHNEIDER (nach 1). 1.	2.	3.	SCHNEIDER (nach 2).	HOFMANN (nach 3).	HERZ u. GUTTMANN. (nach 1).
Bi	208	86.67	86.74	86.28	86.83	85.59 [1])	85.1	86.5
S	32	13.33	13.26		13.17	14.41 [1])	13.1	
BiS	240	100.00	100.00		100.00		98.2	

[1]) Berechnet aus der Analyse des im Wasserbad getrockneten Sulfids, welche ergab: 79,73 % Bi und 12.25 % Schwefel. SCHNEIDER.

B. Bi_2S_3. *Wismuttrisulfid.* — Findet sich in der Natur als *Bismutit* (Wismutglanz). — a) *Bildung und Darstellung.* — 1. Aus Bi und S durch Zusammenschmelzen bei möglichst niedriger Temperatur (s. oben, S. 975) und durch Zusammenpressen (S. 944). Um sämtliches Bi in Bi_2S_3 zu verwandeln, muß man das Schmelzen mit S mehrmals wiederholen. — Ueber dabei gelegentlich sich bildende schwefelärmere Sulfide und die Gleichgewichte in den Schmelzen s. oben S. 975. Bi läßt sich mit S ohne Verlust an diesem zusammenschmelzen. Bi_2S_3 und Bi mischen sich beim Schmelzen in jedem Verhältnis; beim Erkalten trennen sie sich indessen nicht in Schichten, sondern Bi, in welchem etwa 10 bis 50 % Sulfid gelöst wurden, ist nach dem Erstarren mit langen gestreiften Nadeln des Sulfids durchsetzt, welche bei der Behandlung des Wismutkönigs mit verd. HNO_3 zurückbleiben; hieraus isoliertes Sulfid zeigte den dem Bi_2S_3 zukommenden Schwefelgehalt. F. RÖSSLER (*Z. anorg. Chem.* **9**, (1895) 44). S. auch ATEN (*Z. anorg. Chem.* **47**, (1905) 386). — 2. Durch Fällung einer Wismutsalzlsg. mit H_2S oder einem Alkalimetallsulfid. Da HNO_3 auch in ziemlicher Verdünnung das Sulfid schon bei gewöhnlicher Temperatur angreift, enthält das aus salpetersaurer Lsg. niedergeschlagene meist S beigemengt. H. ROSE (*Quant. Analyse* 6. Aufl. II, 162). Aus chlorwasserstoffsaurer Lsg. wird kein Sulfochlorid, wie beim Sb (vgl. S. 703 u. 758), gefällt. — Bei der Einw. von $BiCl_3$-Dampf auf H_2S erhält man das Sulfid kristallinisch. DUROCHER (*Compt. rend.* **32**, 823; *J. B.* **1851**, 17). — 3. Bei der Einw. von $Na_2S_2O_3$ auf Wismutsalze in neutraler wss. Lsg. nach: $2Bi(NO_3)_3 + 3Na_2S_2O_3 + 3H_2O = Bi_2S_3 + 6NaNO_3 + 3H_2SO_4$. FAKTOR (*Pharm. Post* **33**, 301; *C.-B.* **1900**, II, 67). — 4. Durch Einw. von Thioessigsäure auf eine salpetersaure Lsg. von $Bi(NO_3)_3$. N. TARUGI (*Gazz. chim. ital.* **27**, I, **316**; *C.-B.* **1897**, I, 1090). — 5. Bleibt beim Erhitzen von BiJ_3 mit HgS im CO_2-Strom zurück. R. SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* [2] **50**, (1894) 464 Anm.). — 6. Beim starken Erhitzen von $BiBr_3$ und $BiCl_3$, MUIR u. EAGLES, von BiOCl, CARNOT (*Compt. rend.* **89**, 169; *J. B.* **1879**, 1024), im H_2S-Strom. S. auch unter „Wismut u. Brom bzw. Chlor". — Bi_2O_3 wird durch Erhitzen in H_2S in ein Sulfid der Formel Bi_4S_3 verwandelt. SCHUMANN (s. oben, S. 955); vgl. hierüber Zers. des Bi_2S_3 beim Erhitzen S. 977. — 7. Beim Schmelzen von Bi_2O_3 mit KCNS bildet sich unter Gasentw. mikrokristallinisches Bi_2S_3, nach langem, intensivem Erhitzen $K_2Bi_2S_4$. MILBAUER (*Z. anorg. Chem.* **42**, (1905) 441; *C.-B.* **1905**, I, 358).

b) *Physikalische Eigenschaften.* — Rhombisch, bipyramidal. a : b

: 1 : 0.9850 (Groth, *nat. Kryst.*). An aus dem Schmelzfluß erhaltenen Kristallen beobachtete Rose (*Pogg.* **91**, (1854), 408): m {110}, b {010}, a {100}, o {120}, i {140}, h {410}. Phillips (*Pogg.* **11**, (1827) 476) m, a und b. Aus Lösung in geschmolzenem Wismut scheiden sich nur Nadeln ohne Endflächen aus; Rössler (*Z. anorg. Chem.* **9**, (1895) 31). $(110):(1\bar{1}0) = 88^\circ 8'$; $(120):(\bar{1}20) = 54^\circ 38'$; $(140):(\bar{1}40) = 28^\circ 58'$; $(410):(4\bar{1}0) = 13^\circ 36'$. Vollkommen spaltbar nach b; c Gleitfläche. — Natürlich als *Bismutit.* Langprismatische, vertikal stark gestreifte Kristalle. Meist stenglige Aggregate, selten eingewachsene Kristalle. — Stahlgrau bis zinnweiß, metallglänzend, oft bunt angelaufen, undurchsichtig. — Schwarzer Strich. — Isomorph mit Arsen- und Antimontrisulfid. Siehe auch Groth (*Chem. Krystallographie* I, (1906) 159). — Nach 1) durch Zusammenschmelzen: bleigraue M. von kristallinisch strahligem Gefüge, R. Schneider; durch Zusammenpressen: schwarze Masse. Spring. — Nach 2) braunschwarzes bis schwarzes Pulver. Dieses wird, wenn man es zusammenpreßt, bei gewöhnlicher Temperatur im Lauf mehrerer Jahre, beim Erwärmen auf 265° ziemlich rasch kristallinisch. Spring (*Z. physik. Chem.* **18**, (1895) 556). Ebenso wird es beim Erhitzen mit einer K_2S-Lsg. auf 200° im Rohr, Sénarmont (*Ann. Chim. Phys.* [3] **32**, 129; *J. B.* **1851**, 317), auch bei weniger starkem Erwärmen, Ditte (*Compt. rend.* **120**, (1895) 186), kristallinisch; diese Kristalle sind sehr klein und von graphitartigem Aussehen. Ditte. — Nach 5) schwarzgraue, zusammengesinterte Masse. Schneider. — Spez. Gew. des mit H_2S gefällten, bei Luftabschluß (ohne Schwefelverlust?) geschmolzenen 7.00, Karsten, 7.00 bis 7.81, Clarke (1873). — Schmilzt bei höherer Temperatur als Bi; dehnt sich beim Erstarren stark aus. Marx. — Ist bei sehr hoher Temperatur im CO_2-Strom in geringer Menge unzersetzt flüchtig. Schneider (*Pogg.* **91**, (1854) 420). — Die Leitfähigkeit der mit Bi_2S_3 (aus kolloidaler $Bi(OH)_3$-Lsg. mit H_2S gefällt) gesättigten wss. Lsg. ist bei 18° 0.527×10^{-6}; die Löslichkeit berechnet sich zu 0.35×10^{-6} Mol. im Liter. O. Weigel (*Z. physik. Chem.* **58**, (1907) 293).

c) *Chemisches Verhalten.* — α) *Gegen H, O und H_2O und beim Erhitzen.* — Wird beim Erhitzen im H-Strom sehr langsam reduziert. H. Rose (*Pogg.* **110**, (1860) 136). — Ist luftbeständig. Kann sehr lange auf 100° erhitzt werden, ohne sein Gewicht zu ändern, H. Rose (*Pogg.* **91**, (1854) 106); es nimmt dabei fortwährend an Gewicht etwas zu infolge von Oxydation. Fresenius (*Quant. Anal.* **2**, 811). Verliert beim Erhitzen auf 200° 0.13 %, bei weiterer Steigerung der Temperatur bis zu sehr dunkler Rotglut noch 0.54 % seines Gewichts; auf diese Temperatur kann es dann wiederholt ohne weiteren Gewichtsverlust erhitzt werden. Ob die Gewichtsabnahme der Verflüchtigung von S oder der von H_2O zugeschrieben werden muß, ist nicht festgestellt. H. Rose. — Gibt bei jedesmaligem Umschmelzen S ab; aus der erstarrenden Masse dringen Kugeln von Bi hervor. Marx (*Schw.* **58**, (1830) 472; **59**, (1830) 114). — Erhitzt man das Sulfid lange und stark (fast bis zur Weißglut) in einem Strom von CO_2, so verflüchtigt sich der S vollständig oder fast vollständig; zwei Proben enthielten noch 1.55 bzw. 1.76 % Schwefel. R. Schneider (*Pogg.* **91**, (1854) 420). Daß Bismutit beim Erhitzen in einer Röhre ein Sublimat von S gibt, hatte schon Berzelius beobachtet. Durch die Hitze des elektrischen Ofens wird Bi_2S_3 vollkommen entschwefelt. Mourlot (*Compt. rend.* **124**, (1897) 768; *C.-B.* **1897**, I, 962). — Leitet man Wasserdampf über das rotglühende Sulfid, so bilden sich Bi_2O_3 und H_2S, während eine kleine Menge zu Bi reduziert wird. Regnault (*Ann. Chim. Phys.* [2] **62**, (1836) 382).

β) *Gegen HNO_3.* — Wird schon von verd. HNO_3 unter Abscheidung von S gelöst.

γ) *Gegen S-Verbindungen.* — Wss. SO_2 löst in geringer Menge. Guerot (*Compt. rend.* **75**, 1276; *J. B.* **1872**, 176). Ist unl. in Na_2SO_3-Lsg. Fresenius. — Konz. H_2SO_4 zersetzt beim Erwärmen unter Entw. von SO_2.

δ) Gegen Halogene und deren Verbb. — Das Verhalten gegen Cl, Br und J s. unter „Wismut und Chlor, bzw. Brom und Jod." — Verd. HCl ist ohne Einw.; konz. HCl löst beim Kochen unter Entw. von H_2S (s. oben, S. 958).

ε) Gegen P- und C-Verbindungen. — Wird bei mäßigem Erhitzen in einem Strom von PH_3 zu Metall reduziert; dabei wird unter B. von H_2S Phosphor abgeschieden. H. ROSE (*Pogg.* **20**, (1830) 336). — Schmilzt auf Kohle vor dem Lötrohr und wird reduziert; bei Zusatz von Na_2CO_3 findet die Reduktion sehr leicht statt. BERZELIUS.

ζ) Gegen Metallverbindungen. — Alkalimetallhydroxyde und -sulfide in wss. verd. Lsg. wirken nicht auf Bi_2S_3 ein. Beim Schmelzen mit den Sulfiden oder bei der Behandlung mit konz. Lsgg. derselben bilden sich Sulfobismutite (s. unten); in einer Lsg. von Na_2S ist Bi_2S_3 etwas l.: 75 ccm einer Lsg. von D. 1.06 lösen eine 0.031 g Bi_2O_3 entsprechende Menge Bi_2S_3. TH. STILLMAN (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, 683; *C.-B.* **1896**, II, 687). Aus *saurer* Lsg. gefälltes Bi_2S_3 wird durch K_2S-Lsg. nur spurenweise oder gar nicht gelöst. G. C. STONE (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 1091; *C.-B.* **1897**, I, 279). In Lsgg. von Alkalimetallpolysulfiden ist Bi_2S_3 auch beim Erhitzen im Rohr ganz unlöslich. HILGER u. VAN SCHERPENBERG. — Löst sich nur sehr wenig beim Erhitzen im Rohr mit einer Lsg. von $NaHCO_3$ auf 200°. SÉNARMONT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **32**, (1851) 129). — Durch längeres Schmelzen mit KCN bei starker Glühhitze erfolgt vollständige Reduktion. H. ROSE (*Pogg.* **91**, (1854) 104; **110**, (1860) 136). Vgl. Sb_2S_3 (S. 711). — In wss. Lsg. ist KCN ohne Einw. HOFFMANN (*Ann.* **223**, (1884) 134). — Wird beim Kochen mit einer Lsg. von NH_4Cl nicht verändert. DE CLERMONT (*Compt. rend.* **88**, 973; *J. B.* **1879**, 1052). — $CuCl_2$ verwandelt sich, in wss. Lsg. mit Bi_2S_3 gekocht, in CuS unter B. von $BiCl_3$ bzw. BiOCl; Cu_2Cl_2 geht unter denselben Umständen in Cu_2S über. RASCHIG (*Ann.* **228**, (1885) 18). Bei einer Lsg. von $CuSO_4$ entstehen analog Wismutsulfat und CuS. — Sb-, Cd- und Pb-Salze sind ohne Einw. SCHÜRMANN (*Ann.* **249**, (1888) 331). — $FeCl_3$-Lsg. zersetzt völlig nach: $Bi_2S_3 + 6FeCl_3 = 2BiCl_3 + 3S + 6FeCl_2$. CAMMERER (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **50**, 295; *C.-B.* **1891**, II, 525). Durch Ferrisulfat wird Bi_2S_3 oxydiert nach: $Bi_2S_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 = Bi_2(SO_4)_3 + 6FeSO_4 + 3S$. Durch Titration des gebildeten $FeSO_4$ kann man das vorhandene Bi genau bestimmen. HANUS (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 111; *C.-B.* **1898**, II, 381). — Verdampft man das Bi_2S_3 mit einer ammoniakalischen Lsg. von $Hg(CN)_2$ zur Trockene und glüht den Rückstand gelinde, so bleibt ein Gemenge von Bi und Bi_2O_3 zurück. F. W. SCHMIDT (*Ber.* **27**, (1894) 235).

		Berechnet von WEINLAND.	LAGERHJELM. D. Zusammenschm. d. Elem. darg.	RÖSSLER. Aus Wismut kristall.	Bismutit. a)	b)	c)
2Bi	416.0	81.22	81.62—81.92	81.36	80.98	80.96	80.93
3S	96.19	18.78	18.38—18.08		18.72	18.28	19.61
Bi_2S_3	512.2	100.00	100.00 100.00		99.70	99.24	100.54

a) von Riddarhyttan nach H. ROSE (*Gilb.* **72**, 190); b) von Rezbanya nach WEHRLE (*Baumgartn. Zeitschr.* **10**, 385; RAMMELSBERG, *Mineralch.* **1**, 81); c) von Bolivia nach FORBES (*Phil. Mag.* [4] **29**, 4; *J. B.* **1865**, 870). Weitere Analysen s. RAMMELSBERG *a. a. O.*

d) *Kolloidales Bi_2S_3.* — Vgl. die kolloidale Lsg. von As_2S_3 und Sb_2S_3 (S. 473 u. 712). — Man leitet H_2S in eine sehr stark verd., mit Essigsäure angesäuerte Lsg. von $Bi(NO_3)_3$ und beseitigt Säuren und Salze durch Dialyse. Die braune Fl. kann ohne Zers. zum Sieden erhitzt werden. WINSINGER (*Bull. Acad. Belg.* [3] **15**, 403; *J. B.* **1888**, 289).

e) *Sulfobismutite.* — Bi_2S_3 verbindet sich nicht, wie As_2S_3 und Sb_2S_3 (vgl. S. 475 u. 714) mit H_2S. LINDER u. PICTON (*J. Chem. Soc.* **61**, (1892)

132). — Mit Metallsulfiden vereinigt sich Bi_2S_3 zu Sulfobismutiten. Sulfobismutite von $\overset{I}{Cu}$, Ag und Pb finden sich in der Natur (s. oben, S. 935); sie leiten sich von den sulfantimonigen Säuren (vgl. S. 715) entsprechenden sulfobismutigen Säuren ab. Auf künstlichem Wege sind Salze der metasulfobismutigen Säure, $HBiS_2$, und der Säure $2H_3BiS_3,H_2S$ (vgl. S. 715) erhalten worden, und zwar von der ersteren das K- und Na-Salz durch Zusammenschmelzen von Bi mit S und K_2CO_3 bzw. Na_2CO_3, R. Schneider (*Pogg.* **136**, (1869) 464; **138**, (1869) 309); Hilger u. van Scherpenberg, durch Schmelzen von Bi_2O_3 mit KCNS, Milbauer (*Z. anorg. Chem.* **42**, (1905) 441), das Cuprosalz, der Kupferwismutglanz, durch Einw. einer ammoniakalisch gemachten Lsg. von Cu_2Cl_2 in HCl auf Kaliummetasulfobismutit, Schneider (*J. prakt. Chem.* [2] **40**, (1889) 564), und das Ag-Salz durch Auflösen von Ag_2S in geschmolzenem Wismut, Fr. Roessler (*Z. anorg. Chem.* **9**, (1895) 47); von der letzteren das K-Salz durch Auflösen von frischgefälltem Bi_2S_3 in konz. h. KHS-Lsg., Ditte (*Compt. rend.* **120**, (1895) 186); ein Natriumsulfobismutit läßt sich nicht durch Einw. von NaHS-Lsg. auf Bi_2S_3 darstellen. Ditte. — Die Alkalimetallmetasulfobismutite sind kristallinisch, stahlgrau, in W. unl.; sie werden von Säuren unter Entw. von H_2S zersetzt. Beim Erhitzen im H-Strom bleiben metallisches Bi und K_2S bzw. Na_2S zurück. Schneider. Das basische Kaliumsalz bildet rötlichgelbe Kristalle, welche von W. unter Abscheidung von Bi_2S_3 zersetzt werden. Ditte.

C. *Höhere Wismutsulfide?* — Versuche, ein höheres Sulfid des Bi darzustellen, waren erfolglos. Auf in W. verteilte Wismutsäure wirkt H_2S nur in geringem Maße ein; der entstehende dunkelbraune Körper enthält etwa 1 % Schwefel. P. Muir (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 199). — Leitet man H_2S zu in KOH-haltigem W. suspendierter Wismutsäure, so erhält man schwarzgraue, O enthaltende Sulfide von wechselnder Zus. — Bei der Einw. von H_2S auf trockenes oder in sd. Bzl. verteiltes Bi_2O_5 bildet sich Wismutthiotetroxyd (s. unten). — Durch Erhitzen von Bi_2O_5 mit einer konz. Lsg. von Kaliumpolysulfid scheidet sich S ab und entsteht Bi_2S_3; schmilzt man das Oxyd mit Kaliumpolysulfid, so bildet sich Kaliummetasulfobismutit (s. oben). Hilger und van Scherpenberg. Bi_2S_3 wird durch Zusammenschmelzen mit S, K_2CO_3 und Kohle nicht verändert. P. Muir. Vgl. hierüber oben „Sulfobismutite".

II. Wismut. Schwefel und Sauerstoff. A. *Wismutoxysulfide.* a) *Bismuto- und Bimutioxysulfide.* — Der *Karelinit* von der Grube Sawodinsk am Altai, welcher nach Hermann (*J. prakt. Chem.* **75**, (1858) 448) aus 91.26 % Bi, 3.53 % S und 5.21 % O besteht, könnte ein Bismutooxysulfid der Formel 3BiO,BiS sein (berechnet: 91.23 % Bi, 3.51 % S, 5.26 % O), Rammelsberg (*Mineralchem.* **1**, 195), falls er frei von metallischem Bi ist, was nach Hermann der Fall ist, was aber Groth (*Tabellen*, 4. Aufl., S. 49) für unwahrscheinlich hält. Er ist derb, bleigrau, von ausgezeichnet kristallinischem, metallglänzendem Bruch. Doch ist ihm erdiger, mit HCl entfernbarer Wismutspat beigemengt. — Spez. Gew. 6.60. H. = 2. Wird durch Erhitzen unter Entw. von SO_2 in graue Schlacke verwandelt, in welcher sich Kügelchen von Bi befinden. Beim Glühen im H-Strom wird er zu Metall reduziert. Hermann.

Der *Bolivit* soll nach Domeyko (*Compt. rend.* **85**, (1877) 977) nach der Formel $Bi_4S_3O_3$ zusammengesetzt sein; er ist nach Groth (*Tabellen*, 4. Aufl., S. 18) wahrscheinlich ein Gemenge von Bismutit und Wismutocker.

Beim Erhitzen von Bi_2O_3 mit S bis zum schwachen Glühen erhält man unter Verflüchtigung von SO_2 und vom überschüssigen S eine zusammengesinterte graue Masse, deren bleigraues Pulver unter dem Polierstahl starken Metallglanz annimmt. Spez. Gew. 6.31. Der Körper enthält kein metallisches Bi. Bei starkem Glühen entwickelt sich SO_2, und man bemerkt im Rückstand Bi-Kügelchen. Die Zus. ergibt sich daraus, daß 142 T. Bi_2O_3 beim Erhitzen mit 40 T. S unter B. von 17.7 T. SO_2 148.1 T. Oxysulfid lieferten, zu: 86.15 % Bi, 10.13 % S und 3.72 % O, was annähernd der Formel $Bi_2(S,O)_3$ mit dem Verhältnis von S : O = 3 : 2 entspricht. Hermann.

b) Bi_2O_4S. (*Wismutthiotetroxyd.*) — Vgl. oben unter „Höhere Wismutsulfide". — Bildet sich unter Feuererscheinung bei der Einw. von getrocknetem H_2S auf Bi_2O_5, sowie bei längerem Zuleiten des Gases zu dem in sd. Bzl. ver-

teilten Oxyd. Erhitzt man das Bzl. nicht, so entstehen schwefelärmere Körper. — Grauschwarzes Pulver. Ist luftbeständig und kann ohne Veränderung auf 120° erhitzt werden. Wird bei stärkerem Erhitzen unter Abgabe von SO_2 in Bi_2O_3 verwandelt. Löst sich in HCl unter Entw. von H_2O und Abscheidung von Schwefel. HILGER u. VAN SCHERPENBERG.

		Berechnet von WEINLAND.	HILGER u. VAN SCHERPENBERG.	
2Bi	416.0	83.86	84.3	83.8
3O	48.0	9.68		
S	32.063	6.46	6.2	6.9
Bi_2O_3S	496.1	100.0		

B. *Wismutthiosulfat.* — Ist nur in Form von Doppelsalzen der allgemeinen Zus. $\overset{I}{Me}_3Bi(S_2O_3)_3,xH_2O$ ($\overset{I}{Me}$ = K, Rb, Cs, Na) bzw. $\overset{II}{Me}_3[Bi(S_2O_3)_3]_2$ ($\overset{II}{Me}$ = Ba) bekannt. CARNOT (*Compt. rend.* **83**, (1876) 338); O. HAUSER (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 1). S. unter „Wismut und Kalium bzw. Rubidium" usw. — Ueber ein Ammoniumwismutpolysulfidthiosulfat s. S. 984.

C. *Wismutsulfite.* — Man kennt nur basische Salze, welche wahrscheinlich als Gemenge von Bismutylsulfit, $(BiO)_2SO_3$, mit saurem Bismutylsulfit, $(BiO)HSO_3$, oder auch Bismutoylsulfit, $(BiOH)SO_3$ (s. oben S. 957), aufzufassen sind. Das reine Bismutylsulfit konnte nicht erhalten werden. SEUBERT u. ELTEN (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 72).

Ein nicht näher untersuchtes Sulfit erhielt MUSPRATT (*Ann.* **50**, (1844) 286) beim Einleiten von SO_2 in eine Lsg. von $Bi(NO_3)_3$. — Sämtliche Sulfite verlieren beim Erhitzen SO_2 unter teilweisem Uebergang in Sulfat. RÖHRIG, SEUBERT u. ELTEN.

a) $9(BiO)_2SO_3,(BiOH)SO_3,2H_2O$. — Man gießt eine sd. h. Lsg. von 1 Mol. $Bi(NO_3)_3$ in der gerade hinreichenden Menge HNO_3 in eine ebenfalls h. Lsg. von 4 Mol. Na_2SO_3. Der unter reichlicher Entw. von SO_2 entstehende Nd. wird mit h. W. bis zum Verschwinden der HNO_3 ausgewaschen und über H_2SO_4 getrocknet. — Schweres, weißes Pulver. SEUBERT u. ELTEN.

			SEUBERT u. ELTEN.	
19Bi	3959.6	77.67	77.10	77.48
$10SO_2$	798.6	15.66	15.97	15.76
21O	335.16	6.57		
5H	5.00	0.10		
$9(BiO)_2SO_3,(BiOH)SO_3,2H_2O$	5098.36	100.00		

b) $4(BiO)_2SO_3,(BiOH)SO_3,5H_2O$. — Man fügt eine Lsg. von 1 Mol. $Bi(NO_3)_3$ zu einer solchen von 8 Mol. Na_2SO_3 bei gewöhnlicher Temperatur. Unter diesen Umständen wird nur sehr wenig SO_2 frei. — Weißes Pulver. SEUBERT u. ELTEN.

			SEUBERT u. ELTEN.	
9Bi	1875.6	74.74	74.85	74.71
$5SO_2$	399.30	15.91	15.80	15.81
14O	223.44	8.91		
11H	11.00	0.44		
$4(BiO)_2SO_3,(BiOH)SO_3,5H_2O$	2509.34	100.00		

c) $2(BiO)_2SO_3,3(BiOH)SO_3,2H_2O$. — Man saugt von dem beim Eingießen einer Lsg. von 1 Mol. $Bi(NO_3)_3$ in eine solche von 4 Mol. Na_2SO_3 bei gewöhnlicher Temperatur unter reichlicher Entw. von SO_2 entstehenden schweren Nd. die Mutterlauge sofort ab und wäscht das Sulfit mit k. W. — Weißes Pulver. SEUBERT u. ELTEN.

			Seubert u. Elten.	
7Bi	1458.8	72.62	71.95	71.97
$5SO_3$	399.30	19.88	20.64	20.63
9O	143.64	7.15		
7H	7.00	0.35		
$2(BiO)_2SO_3,3(BiOH)SO_3,2H_2O$	2008.74	100.00		

d) $3(BiO)_2SO_3,7(BiOH)SO_3,10H_2O$. — Wird beim Zusammenbringen der Lsgg. von 1 Mol. $Bi(NO_3)_3$ und 3 Mol. Na_2SO_3 gefällt. — Weißes Pulver. Seubert u. Elten.

			Seubert u. Elten.	
13Bi	2709.2	69.43	69.39	69.09
$10SO_3$	798.60	20.47	20.61	
23O	367.08	9.41		
27H	27.00	0.69		
$3(BiO)_2SO_3,7(BiOH)SO_3,10H_2O$	3901.88	100.00		

e) $(BiO)_2SO_3,2(BiOH)SO_3,4H_2O$. — Bildet sich bei der Behandlung von Bi_2O_3 mit wss. H_2SO_3. Man wäscht das Salz mit A. und trocknet es über H_2SO_4. — Weißes, luftbeständiges Pulver, unl. in W. Löst sich in geringer Menge in wss. H_2SO_3, aus welcher Lsg. es sich beim Verdunsten als grauweiße, hygroskopische Masse abscheidet. Fourcroy (5. Aufl. dieses Handb.), Röhrig (*J. prakt. Chem.* [2] **37**, (1888) 241). Ber. 68.75% Bi, 19.84% SO_2; gef. 68.33% Bi, 19.95% SO_2. Röhrig.

f) $(BiO)_2SO_3,3(BiOH)SO_3,H_2O$. — Der wie bei c) entstehende Nd. wird nicht sogleich von der Mutterlauge getrennt, sondern zuerst durch Abgießen und dann auf dem Filter ausgewaschen. — Weißes Pulver. Seubert u. Elten.

			Seubert u. Elten.	
5Bi	1042.0	71.26	71.30	71.26
$4SO_3$	319.44	21.85	21.74	21.67
6O	95.76	6.55		
6H	5.00	0.34		
$(BiO)_2SO_3,3(BiOH)SO_3,H_2O$	1462.20	100.00		

D. *Wismutsulfate.* a) *Allgemeines.* — Aus Lsgg. von Bi_2O_3 in H_2SO_4 kristallisieren — je nach Konzentration und Temperatur der Säure — verschiedene Wismutsulfate aus: Nach Adie (*Proc. Chem. Soc.* **15**, (1899) 226; *C.-B.* **1900**, I, 166) erhält man aus Schwefelsäure von der Stärke H_2SO_4, $6H_2O$ bis $H_2SO_4,12H_2O$ basisches Sulfat von der Zus. $5Bi_2O_3,11SO_3,17H_2O$. (F. B. Allan (*Am. Chem. J.* **27**, (1902) 284) konnte aber dieses Salz nicht erhalten.) Aus Säure von der Konzentration $H_2SO_4,3H_2O$ bis $H_2SO_4,5H_2O$ entsteht: $Bi_2O_3,4SO_3,7H_2O$, aus $H_2SO_4,2H_2O$ bis H_2SO_4,H_2O: $Bi_2O_3,4SO_3$, $3H_2O$. Aus reiner H_2SO_4 kristallisiert bei Temperaturen über 170°: Bi_2O_3, $4SO_3,H_2O$, unter 170°: $Bi_2O_3,4SO_3,10H_2O$. Bei der Temperatur von 170° werden die sauren Sulfate beim Erhitzen im Luftbade zersetzt unter B. des Sulfates Bi_2O_3,SO_3. Adie. — Nach F. B. Allan (*Am. Chem. J.* **27**, (1902) 284; *C.-B.* **1902**, I, 1268) ist saures Wismutsulfat (s. unten) im Gleichgewicht mit H_2SO_4-Lsgg. von 51.4% an aufwärts, das Salz Bi_2O_3, $2SO_3,2^1/_2H_2O$ (s. unten δ) mit Säurelsgg. von 5.4 bis 51.4%, das Salz Bi_2O_3,SO_3 mit solchen unter 5.4%. — Basische Sulfate bilden sich ferner noch beim Schmelzen von Bi mit $KHSO_4$. Websky. S. oben S. 944. — Beim Kochen von Bi mit konz. H_2SO_4 bildet sich ein in k. W. klar l. (vermutlich saures(Sulfat; erwärmt man diese Lsg. auf 60°, so scheidet sich der größte Teil davon als basisches Salz aus. C. Rössler (*Chem. Ztg.* **1896**, 105).

b) *Basische Wismutsulfate.* α) $3Bi_2O_3,2SO_3,2H_2O$. — Bildet sich beim Erhitzen einer schwach sauren Lsg. von $Bi(NO_3)_3$ mit überschüssigem Na_2SO_4 im Rohr auf 250°. — Weißes, aus mkr. Nadeln bestehendes Pulver. Athanasesco (*Compt. rend.* **103**, 271; *J. B.* **1886**, 336).

β) $4Bi_2O_3,3SO_3,15H_2O$. — Bleibt bei wiederholter Behandlung des Salzes $Bi_2O_3,4SO_3,7H_2O$ (s. unten) mit h. W. zurück. Der Rückstand besaß obige Zus., als das W. noch die Rk. von H_2SO_4 zeigte. — Weißes Pulver. — Berechnet 78.44 % Bi_2O_3, 10.15 % SO_3; gefunden 78.04 % Bi_2O_3, 9.80 % SO_3. LEIST (*Ann.* **160**, (1871) 29).

γ) Bi_2O_3,SO_3 *bzw.* $(BiO)_2SO_4$. (*Bismutylsulfat.*) — 1. Man verdampft eine Lsg. von Bi_2O_3 in H_2SO_4 zur Trockene und glüht den Rückstand; dabei wird er gelb und dann hört die Verflüchtigung der H_2SO_4 in größerer Menge auf. Beim Erkalten wird das Salz weiß. HEINTZ (*Pogg.* **63**, (1844) 77). — 2. Bleibt bei der Zers. von $Bi_2O_3,2SO_3,3H_2O$, HEINTZ, RUGE (*J. prakt. Chem.* **96**, (1865) 138), LÜDDECKE (*Ann.* **140**, (1866) 277), von $Bi_2O_3,3SO_3$, HENSGEN (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **4**, 409; *J. B.* **1885**, 554), sowie von Ammoniumwismutsulfat, LÜDDECKE, und Kaliumwismutsulfat, REMSEN u. BRIGHAM (*Am. Chem. J.* **14**, (1892) 171), durch wiederholtes Auskochen mit W. zurück. Doch tritt dabei nie ein Zeitpunkt ein, von dem an das W. gar keine H_2SO_4 mehr aus dem Salze aufnähme. HEINTZ. Aus dem sauren Sulfat $Bi_2O_3,4SO_3,7H_2O$ erhielt LEIST auf diese Weise das basische Salz β). S. auch oben ADIE unter „Allgemeines". — Weißes Pulver, l. in HCl und HNO_3. Enthält nach 1) kein H_2O, nach 2) ein bzw. zwei Mol. Wird durch W. bei 50° nicht angegriffen. ALLAN (*Am. Chem. J.* **27**, (1902) 284). — Zersetzt sich beim Glühen unter Verflüchtigung von SO_2 und Sauerstoff. GAY-LUSSAC (5. Aufl. ds. Handb.).

		Berechnet von WEINLAND.	HEINTZ. Nach 1).	
Bi_2O_3	464.0	85.28	84.88	86.59
SO_3	80.06	14.72	15.12	13.34
Bi_2O_3,SO_3	544.1	100.00	100.00	99.93

		Berechnet von WEINLAND.	RUGE. Nach 2) bei 100°	HENSGEN. Nach 2).
Bi_2O_3	464.0	82.56	82.34	82.46 (Mittel)
SO_3	80.06	14.24	14.48	14.69 „
H_2O	18.0075	3.20		3.53 „
Bi_2O_3,SO_3,H_2O	562.1	100.00		100.68

		Berechnet von WEINLAND.	HEINTZ. Nach 2) lufttrocken.	BRIGHAM. Nach 2).
Bi_2O_3	464.0	79.99	79.93 (Mittel)	78.99
SO_3	80.06	13.80	14.46 „	13.66
$2H_2O$	36.015	6.21		
$Bi_2O_3,SO_3,2H_2O$	580.1	100.00		

δ) $Bi_2O_3,2SO_3,3H_2O$ *bzw.* $(BiOH)SO_4,H_2O$. (*Bismutoylsulfat.*) (Bismutoyl = BiOH; vgl. oben S. 957). — 1. Scheidet sich auf Zusatz von konz. H_2SO_4 zu einer Lsg. von $Bi(NO_3)_3$ in HNO_3 kristallinisch aus. Es entsteht dabei dasselbe Salz, ob eine kleinere oder größere Menge H_2SO_4 hinzugefügt wird. Man befreit das Salz durch Aufstreichen auf Thon von der Mutterlauge. HEINTZ, RUGE. — 2. Bei längerer Behandlung des Wismutammoniumsulfat $BiNH_4(SO_4)_2$ mit Essigsäure oder verd. H_2SO_4 löst sich ein Teil davon. Der Rückstand besteht aus δ). LÜDDECKE. — 3. Scheidet sich beim Verdampfen einer Lsg. von Bi_2O_3 in h. verd. H_2SO_4 (1 T. H_2SO_4 auf 2 bis 3 T. W.) aus. Es muß so weit konzentriert werden, daß sich schon ein großer Teil der H_2SO_4 verflüchtigt. LEIST, ALLAN. — Nach 1) und 2) mkr. prismatische Kristalle, HEINTZ, LÜDDECKE, nach 3) nadelförmige Kriställchen, LEIST. Wird durch W. in γ) verwandelt. HEINTZ, RUGE. — Das Bismutoylsulfat bildet eine Doppelverbindung mit K_2SO_4 (s. unter „Wismut und Kalium").

		Berechnet von WEINLAND.	HEINTZ. Nach 1). Mit wenig Schwefelsäure.	HEINTZ. Nach 1). Mit viel Schwefelsäure.	RUGE. Nach 1) lufttrocken.	LÜDDECKE. Nach 2).	
Bi_2O_3	464.0	68.43	68.38 (Mittel)	67.99 (Mittel)	68.33	67.79	69.53
$2SO_3$	160.12	23.61	24.02 „	24.67 „	23.72	24.89	23.49
$3H_2O$	54.022	7.96	8.12 „				
$Bi_2O_3,2SO_3,3H_2O$	678.1	100.00	100.52				

Das nach 3) dargestellte Salz ergab bei der Analyse: 69.02 % Bi_2O_3 und 25.50 % SO_3, welche Zahlen zu einem Sulfat mit 1/2 Mol. Wasser führen (berechnet für $(BiOH)SO_4, 1/2 H_2O$: 71.26 % Bi_2O_3, 24.59 % SO_3). Leist. — Allan (*Am. Chem. J.* 27, (1902) 284; vgl. oben unter „Allgemeines") fand für das zwischen Papier getrocknete Salz 69.40 % Bi_2O_3, 23.90 % SO_3; berechnet für $Bi_2O_3,2SO_3,2^1/_2H_2O$: 69.42 % Bi_2O_3, 23.87 % SO_3.

c) *Normales Wismutsulfat.* $Bi_2(SO_4)_3$. — 1. Man dampft Bi_2O_3 (bzw. $Bi(NO_3)_3$) mit überschüssiger konz. H_2SO_4 ab und erhitzt den Rückstand vorsichtig bis zum gleichbleibenden Gewicht. Lagerhjelm, Marignac, Bailey, Hensgen, Classen. — Vgl. oben „Atomgewicht", S. 947. — Nach Schultz-Sellack (*Ber.* 4, (1871) 13) erhält man dieses Sulfat auch beim Eindampfen einer Lsg. von Bi_2O_3 in mäßig konz. H_2SO_4; dabei scheidet es sich in feinen Nadeln aus. Leist fand aber, daß das so bereitete Sulfat die Zus. $Bi_2O_3,4SO_3,7H_2O$ (s. unten) hat. — 2. Man erhitzt Bi_2S_3 mit konz. H_2SO_4 in einer flachen Porzellanschale, bis beim Umrühren keine Nebel von H_2SO_4 mehr auftreten. Hensgen. — Nach 1) weiße, pulverige M., nach 2) feine, glänzende Nädelchen, Hensgen. Ist isomorph mit den Sulfaten von Y, La und Di. Bodman (*Z. anorg. Chem.* 27, (1901) 254; *C.-B.* **1901**, II, 18). Ist sehr hygroskopisch. Bildet mit W. von gewöhnlicher Temperatur unter starker Erwärmung das pulverförmige Hydrat $2Bi_2(SO_4)_3,7H_2O$; ber. 60.48 % Bi_2O_3, 31.31 % SO_3, 8.21 % H_2O; gef. 60.38 % Bi_2O_3 (Mittel), 31.41 % SO_3 (Mittel), 8.75 % H_2O (Mittel). Dampft man das Salz mit W. bei 100° ab, so bleibt das Hydrat $Bi_2(SO_4)_3,2H_2O$ (ber. 61.20 % Bi_2O_3, 31.68 % SO_3, 7.12 % H_2O; gef. 61.57 % Bi_2O_3 (Mittel), 32.20 % SO_3 (Mittel), 7.05 % H_2O) in Pulverform zurück. Diese Salze verlieren über H_2SO_4 kein Wasser. Hensgen. — Kann ohne Veränderung auf 405° (auch längere Zeit) erhitzt werden; bei einer Temperatur, welche zwischen 405° und 418° liegt, beginnt die Zers. Bailey. Bei stärkerem Erhitzen entsteht Bi_2O_3,SO_3. Heintz. Durch heftiges Glühen läßt sich sämtliches SO_3 vertreiben. Bailey, F. W. Schmidt (*Ber.* 27, (1894) 236). Dabei findet schon Verflüchtigung von Bi_2O_3 statt. Bailey. — Wird beim Glühen im H-Strom zu Metall reduziert, Arfvedson (*Pogg.* 1, (1824) 74), desgleichen in einem Strom von trockenem NH_3. Hodgkinson u. Trench (*Chem. N.* 66, 223; *C.-B.* **1892**, II, 961). — Wird durch W. von gewöhnlicher Temperatur langsam, rascher durch h. W. in Bi_2O_3,SO_3 verwandelt. Hensgen. Absorbiert HCl (etwas mehr als 3 Mol.) unter Erwärmung und bildet dann eine feuchte Masse. Hensgen. Löst sich in HCl und HNO_3. — $Bi_2(SO_4)_3$ verleiht einigen Salzen die Fähigkeit zu phosphoreszieren. Lecoq de Boisbaudran (s. S. 948). — Bildet Verbb. mit den Sulfaten der Alkalimetalle (s. unter „Wismut und Kalium bzw. Natrium") und des Ammoniums (s. unten, S. 984), mit den Sulfaten von Di, La und Y Mischkristalle. Bodman (*Z. anorg. Chem.* 27, (1901) 254).

		Ber. von Weinland.	Lagerhjelm. Nach 1).	Marignac. Nach 1).	Bailey. Nach 1).	Hensgen. Nach 1) oder 2)?
Bi_2O_3	464.0	65.89	66.35	65.91	65.59—65.98	66.09 (Mittel)
$3SO_3$	240.18	34.11	33.65	34.09		34.40 „
$Bi_2(SO_4)_3$	704.2	100.00	100.00	100.00		100.49

d) *Saures Wismutsulfat.* $Bi_2O_3,4SO_3,7H_2O$ *bzw.* $BiH(SO_4)_2,3H_2O$. — Bei der Behandlung von Bi_2O_3 mit mäßig verd. H_2SO_4 (1 T. H_2SO_4 auf 2 bis 3 T. W.) löst sich zunächst ziemlich viel von dem Oxyd auf, bald scheidet sich aber der größte Teil des gelösten Salzes als basisches Sulfat aus. Durch Zusatz von sehr viel h. H_2SO_4 derselben Konzentration (zu 15 g Bi_2O_3 etwa 1500 g Säure) läßt sich dieses wieder in Lsg. bringen, und beim Erkalten der filtrierten und bis zum Entweichen von H_2SO_4 verdampften Lsg. kristallisiert das Salz aus. Leist. S. auch oben (S. 981 unter „Allgemeines") Adie und Allan. — Lange seidenglänzende Nadeln.

Liefert bei der Zers. mit W. das basische Salz $4Bi_2O_3,3SO_3,15H_2O$ (s. oben, S. 982). LEIST.

		Berechnet von WEINLAND.	LEIST.
Bi_2O_3	464.0	50.97	51.23 (Mittel)
$4SO_3$	320.24	35.18	34.46 "
$7H_2O$	126.05	12.85	
$Bi_2O_3,4SO_3,7H_2O$	910.3	100.00	

Bei einer anderen Darstellung erhaltenes Salz enthielt 4 Mol. H_2O; berechnet für $BiH(SO_4)_2,4H_2O$: 49.03 % Bi_2O_3, 33.84 % SO_3, 17.13 % H_2O; gefunden: 48.80 % Bi_2O_3, 32.82 % SO_3, 18.98 % H_2O. LEIST. — Ueber die Hydrate $Bi_2O_3,4SO_3,10H_2O$ — $Bi_2O_3,4SO_3,3H_2O$ — $Bi_2O_3,4SO_3,H_2O$ s. oben ADIE (S. 981).

III. Wismut, Schwefel und Stickstoff. A. *Ammoniumwismutpolysulfidthiosulfat.* $N_4H_{16}Bi_2S_{14}O_6$. — Gibt man zu einer Lsg. von Ammoniumpolysulfid in abs. A. unter Umschütteln allmählich eine Lsg. von $BiCl_3$ in abs. A., so daß schließlich das Polysulfid noch im Ueberschuß bleibt, dann erhält man nach mehreren Stunden bei ca. 5° gländende, schwarze vollkommen undurchsichtige Kristalle von kurzprismatischem Habitus. Sie werden mit abs. A., Ae, CS_2, Ae. gewaschen und im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet. Ihre Konstitution entspricht vermutlich der Formel: $(NH_4S_4)(NH_4S_2O_3)$: Bi — S.S — Bi: $(S_2O_3NH_4)(S_4NH_4)$. K. A. HOFMANN u. F. HÖCHTLEN (*Ber.* **37**, (1904) 248).

	Berechnet.	HOFMANN u. HÖCHTLEN. Gefunden.	
Bi	40.33	40.58	
S	43.41	42.53	42.76
N	5.43	5.51	
H	1.54	1.64	

B. *Ammoniumwismutsulfat.* $(NH_4)Bi(SO_4)_2,4H_2O$. — Man versetzt eine Lsg. von Bi in HNO_3 (100 T. HNO_3 auf 109 T. Bi) mit einer Lsg. von $(NH_4)HSO_4$ (auf 1 Mol. $Bi(NO_3)_3$ 3 oder mehr Mol. Sulfat), trennt den sogleich entstehenden Nd. von der Fl. und trocknet ihn auf Thon. — Regelmäßig sechsseitige Täfelchen, ll. in HCl und HNO_3, schwerer in konz. H_2SO_4 und h. verd. Säuren. Wird durch Einw. von k. Essigsäure oder verd. H_2SO_4 in $Bi_2O_3,2SO_3,3H_2O$ (s. S. 982) verwandelt. W. zersetzt unter Abscheidung von Bi_2O_3,SO_3 (s. S. 982). LÜDDECKE (*Ann.* **140**, (1866) 279).

		Berechnet von WEINLAND.	LÜDDECKE.
$(NH_4)_2O$	52.14	5.33	5.15 (Mittel)
Bi_2O_3	464.0	47.32	47.12 "
$4SO_3$	320.24	32.66	32.03 "
$8H_2O$	144.06	14.69	15.87
$2[(NH_4)Bi(SO_4)_2,4H_2O]$	980.4	100.00	100.17

Wismut und Selen.

A. *Wismutselenide.* a) *Allgemeines.* — Durch Zusammenschmelzen von Se mit sehr viel Bi (0.5 g auf 10 g) erhält man ein, durch k. verd. HNO_3 vom überschüssigen Bi trennbares, in kleinen Oktaedern kristallisierendes Wismutselenid, welchem wahrscheinlich die Formel Bi_2Se zukommt; gef. in verschiedenen Proben: 81.41, 84.77 und 86.11 % Bi; ber. für Bi_2Se: 84.21 % Bi. Auch das beim Auflösen eines geschmolzenen Gemisches von Bi, Se und Ag in der Formel $AgBiSe_2$ entsprechenden Mengen in schmelzendem Bi entstehende, sehr kleine dunkelgraue Oktaeder bildende Silberselenid-Wismutselenid enthält Bi_2Se als negativen Bestandteil. FR. RÖSSLER (*Z. anorg. Chem.* **9**, (1895) 46 u. 50). — Aus der Schmelzkurve von Bi-Se-Gemischen schließt PÉLABON (*J. Chim. Phys.* **2**, (1904) 321;

C.-B. **1904**, II, 822) auf das Vorhandensein von BiSe. Dieses besitzt, wie BiS (s. S. 975) die Eigenschaft, sich in fl. Zustande mit überschüssigem Bi zu mischen. Der Schmp. des BiSe liegt bei 625°. Erhitzt man es im Rohr in Ggw. von Se, so wird letzteres unter B. von Bi_2Se_3 absorbiert. Bi_2Se_3 schmilzt bei ca. 717° unter Verlust von Se. Pélabon; s. hierzu Aten (S. 975). — Der *Silaonit* von Mexico, ein nach Mallet (*Jahrb. Miner.* **1880**, 160) der Formel Bi_2Se_3 entsprechendes Mineral, ist nach Bruns (*Z. Kryst.* **6**, (1882) 96) ein mechanisches Gemenge von Bi_2S_3 und Bi.

b) Bi_2Se_3. *Wismuttriselenid.* — Findet sich als *Selenwismutglanz* (Frenzelit, Guanajuatit) in Mexico. — α) *Bildung.* — 1. Die Elemente vereinigen sich beim Erwärmen unter schwacher Feuererscheinung. Berzelius, Little (*Ann.* **112**, (1859) 213). Da das Bi_2Se_3 erst bei einer Temperatur schmilzt, bei welcher (wenigstens in offenen Gefäßen) das Se sich zu verflüchtigen beginnt, ist es schwer, durch Zusammenschmelzen der Elemente ein wismutfreies Selenid zu erhalten. Eine Probe enthielt z. B. statt der berechneten 63.69 % 67.23 % Bi. Schneider. Auch Little fand in einem so bereiteten Selenid 66.79 % Bi. Es ist nötig, das beim ersten Schmelzen entstehende Selenid nochmals mit Se bei möglichstem Luftabschluß umzuschmelzen. Die freies Bi enthaltenden Proben zeigen übrigens, wie die entsprechenden Sulfide (S. 975), ganz dasselbe Aussehen wie reines Bi_2Se_3. R. Schneider (*Pogg.* **94**, (1855) 628). — 2. Fügt man Bi_2O_3 zu einer Lsg. von Se in schmelzendem KOH, so bildet sich eine im Innern rote, an feuchter Luft rasch schwarz werdende Masse, bei deren Behandlung mit KOH-haltigem W. Bi_2Se_3 zurückbleibt. Hilger u. van Scherpenberg. — 3. Man leitet H_2Se in eine möglichst wenig freie HNO_3 enthaltende Lsg. von $Bi(NO_3)_3$. Uelsmann (*Ann.* **116**, (1860) 125).

β) *Eigenschaften.* — Der *Selenwismutglanz* kristallisiert rhombisch bipyramidal, isomorph mit Bismutit (S. 975) und Antimonit (S. 701). {110} = 90° annähernd; spaltbar nach {100}. Schrauf (*Jahrb. Miner.* **1875**, 685). Langprismatische Kristalle mit starker Längsstreifung, außerdem derb von feinkörniger, unvollkommen blätteriger, faseriger Struktur. Bleigrau metallglänzend. H. = 2.5 bis 3.5. — Spez. Gew. 6.2 bis 6.9. Enthält häufig S in isomorpher Vertretung des Se. — Nach 1) lichtstahlgraue Masse von blätterig-kristallinischem, lebhaft metallglänzendem Bruch. Berzelius, Schneider, Little. Das Pulver ist grau. Schneider. Nach 2) und 3) schwarzes Pulver. Hilger u. van Scherpenberg, Uelsmann. — Spez. Gew. von nach 1) dargestelltem 6.82. Schneider. Schmilzt in der Rotglühhitze mit spiegelnder Oberfläche. Berzelius, Uelsmann, nach Schneider unter Abgabe von Se. Verliert beim Erhitzen an der Luft Se und verwandelt sich unter Aufnahme von O in ein schwarzes, glanzloses Pulver. Schneider. Wird von konz. HCl auch in der Siedehitze kaum merklich angegriffen. Schneider, Little. Verd. HNO_3 wirkt nur wenig ein, konz. und Königswasser zersetzen leicht und vollständig unter teilweiser Abscheidung von Se. Beim Schmelzen mit KNO_3 bilden sich Bi_2O_3 und K_2SeO_4. Schneider. Ist unl. in KOH und K_2S. Uelsmann. Löst sich in schmelzendem Wismutchlorid-Ammoniumchlorid zu BiSeCl (s. unter „Wismut und Chlor“). Schneider.

		Berechnet von Weinland.	Selenwismutglanz. a)	Selenwismutglanz. b)	Schneider. Nach 1).	Hilger u. van Scherp. Nach 2).	Uelsmann. Nach 3).
2Bi	416.0	63.69	63.4	65.01	63.71	63.5	64.0
3Se	237.21	36.31	36.6	34.38		36.2	36.09
Bi_2Se_3	653.2	100.00	100.0	99.39		99.7	100.09

a) von Fernandez (Rammelsberg, *Mineralch.*, 1. Ergh., S. 127) analysiert, ist frei von Schwefel; b) von Mallet (*Jahrb. Miner.* **1880**, 160) untersucht, enthält 0.66 % S. In anderen Varietäten wurden 4.6, 6.6 und 14.15 % S gefunden. Frenzel (*Jahrb. Miner.* **1874**, 679). Rammelsberg (a. a. O. u. 2. Ergh., S. 3), Genth (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **41**, (1891) 402).

γ) *Verbindungen des Bi_2Se_3. Selenobismutite.* — Kaliummetaselenobismutit bil Zusammenschmelzen von Bi mit Se und K_2CO_3

HILGER u. VAN SCHERPENBERG. — Löst man Ag_2Se in schmelzendem Bi, so bildet sich nicht, analog dem Verhalten des Ag_2S, ein Silberselenobismutit (S. 979), sondern das Ag_2Se scheidet sich unverändert wieder aus. RÖSSLER.

B. *Wismutselenite.* a) $Bi_2O_3,4SeO_2$. — Bildet sich bei der Einw. von H_2SeO_3 auf Wismutkarbonat. — Mkr. Nadeln. NILSON (*Bull. soc. chim.* [2] **23**, (1875) 498).

b) $Bi_2O_3,5SeO_2,H_2O$. — Entsteht bei der Einw. von überschüssiger H_2SeO_3 auf $Bi(OH)_3$. — Prismen. NILSON.

		Berechnet von WEINLAND.	NILSON.
Bi_2O_3	464.0	59.37	58.54
$4SeO_2$	317.56	40.63	41.46
$Bi_2O_3,4SeO_2$	781.6	100.00	100.00

		Berechnet von WEINLAND.	NILSON.
Bi_2O_3	464.0	52.79	50.59
$5SeO_2$	398.95	45.16	46.92
H_2O	18.0075	2.05	
$Bi_2O_3,5SeO_2,H_2O$	879.0	100.00	

C. *Wismutselenat.* — Man kocht Wismutkarbonat mit H_2SeO_4 und erhitzt bis zur Vertreibung der überschüssigen H_2SeO_4. — Sehr kleine, farblose, in W. unl. Prismen. Wird auch von sd. W. nicht zersetzt. Löst sich in H_2SeO_4 und h. H_2SO_4, sowie in HCl und HNO_3. Wird von Alkalien zersetzt. CAMERON MACALLAN (*Proc. Roy. Soc.* **46**, 34; *J. B.* **1889**, 392).

Wismut und Fluor.

I. Wismutfluoride. A. $BiFl_3$. *Wismuttrifluorid.* — Bi wird von Fl auch bei Rotglühhitze nur oberflächlich angegriffen. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 247). — 1. Beim Eindampfen der Lsg., welche man durch Behandeln von $Bi(OH)_3$ mit HFl — der ungelöste Rückstand besteht aus $BiOFl,2HFl$ (s. unten) — erhält, bleibt eine kristallinische Salzmasse von $BiFl_3,3HFl$ (s. unten) zurück, bei deren Erhitzen $BiFl_3$ unter Verflüchtigung der HFl zurückbleibt. MUIR, HOFFMEISTER u. ROBBS (*J. Chem. Soc.* **39**, (1881) 33). — 2. Man setzt zu einer mit möglichst wenig HNO_3 bereiteten Lsg. von $Bi(NO_3)_3$ eine konz. Lsg. von KFl, wäscht den entstandenen Nd. zuerst mit k., dann mit h. W. und trocknet ihn bei 100°. MUIR u. GOTT (*J. Chem. Soc.* **53**, (1888) 137). — Schweres, kristallinisches, graues Pulver. $D.^{20}$ 5.32. Schmilzt ohne Zers.; verflüchtigt sich auch bei starkem Erhitzen in offenen Platingefäßen nur wenig. Ist unl. in W. und wird davon nicht verändert. Löst sich in Mineralsäuren. Bildet beim Schmelzen mit S kein Sulfofluorid. Bi ber. 78.65 %; gef. 80.4, 79.0 und 78.1 %. MUIR (*J. Chem. Soc.* **39**, (1881) 33).

B. $BiFl_3,3HFl$. *Wismuttrifluorid-Fluorwasserstoff.* — Man verdampft die nach A, 1) erhaltene Fl. zur Trockene und erhitzt schließlich etwas über Wasserbadtemperatur. — Grauweiße, kristallinische, zerfließliche Salzmasse. Verliert beim Erhitzen den HFl. Wird durch Kochen mit W. in BiOFl (s. unten) verwandelt. Bi ber. 64.22 %; gef. 64.80 und 65.95 %. MUIR (*J. Chem. Soc.* **39**, (1881) 33).

C. $BiFl_5$. *Wismutpentafluorid?* — 40 %ige, auf —10° abgekühlte HFl löst die rotbraune Wismutsäure langsam auf. Die farblose Lsg. besitzt stark oxydierende Eigenschaften (macht aus KJ Jod, aus HCl Chlor frei, oxydiert A. zu Aldehyd, Manganosalze zu Permanganat) und enthält wahrscheinlich Wismutpentafluorid. Es gelingt aber nicht dieses in freiem Zustande oder in Form eines Doppelsalzes zu isolieren. Versetzt man die Lsg. mit Ae. oder k. W., so wird freie Wismutsäure gefällt. WEINLAND u. LAUENSTEIN (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 46).

II. Wismutoxyfluoride. A. BiOFl. — 1. Bleibt bei wiederholter Behandlung von $BiFl_3,3HFl$ (s. oben), sowie von dem bei der Einw. von HFl auf $Bi(OH)_3$ ungelöst bleibenden Rückstand mit sd. W. zurück. MUIR (*J. Chem. Soc.* **39**, (1881) 33). — 2. Man trägt frisch gefälltes $Bi(OH)_3$ solange in h.

HFl ein, bis die saure Rk. verschwunden ist, wäscht den Nd. mit h. W., trocknet ihn bei 100° und glüht schwach. MUIR (*J. Chem. Soc.* **53**, (1888) 137). — Schweres, weißes, nicht zerfließliches Pulver. D.^{20} 7.5. — Ist beständig bei mäßiger Rotglut, zerfällt bei heller Rotglut. Bi ber. 85.71 %; gef. 86.50, 85.70 und 85.31 %. MUIR.

B. $BiOFl,2HFl$. *Wismutoxyfluorid-Fluorwasserstoff.* — 1. Bei der Behandlung von $Bi(OH)_3$ mit HFl wird ein Teil gelöst, während der andere in die unl. Verb. B) verwandelt wird. Man wäscht mit k. W. und trocknet bei 100°; beim Waschen mit h. W. bildet sich BiOFl. — 2. Entsteht aus $BiFl_3,3HFl$ durch Einw. von k. W. — Schweres weißes Pulver. Geht durch starkes Glühen bei Luftabschluß in $BiFl_3$ über. Bi ber. 73.69 %; gef. 72.10 bis 74.42 %. MUIR.

III. Wismut, Fluor und Stickstoff. — $NH_4Fl,BiFl_3$. *Ammoniumfluorid-Wismuttrifluorid.* — In der Kälte gefälltes $Bi(OH)_3$ wird bis zur Sättigung in einer h. konz. Lsg. von NH_4Fl gelöst, worauf sich beim Erkalten das Doppelsalz ausscheidet. — Glänzendes, weißes Pulver, u. Mk. prismatisch ausgebildete, meist nach einem Pinakoid tafelförmige Kriställchen des rhombischen oder monoklinen Systems. Beobachtete Formen: {100}, {110}, {011} {hhl}. Wird von W. unter Abscheidung von BiOFl zersetzt; dabei gehen nur sehr geringe Mengen von Bi in Lsg. Löst sich in h., mäßig verd. Säuren. H. v. HELMOLT (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 143).

		v. HELMOLT.
Bi	68.77	68.16—68.53
NH_4	5.98	6.29
4Fl	25.25	25.32—25.43
$NH_4Fl,BiFl_3$	100.00	

Wismut und Chlor.

Uebersicht: I. *Wismutchloride.* A. Bi_2Cl_4 bzw. $BiCl_2$, S. 987. — B. $BiCl_3$, S. 989. — C. $HCl,2BiCl_3,3H_2O$, S. 990. — D. Höhere Chloride (?), S. 990. — II. *Wismut, Chlor und Sauerstoff.* A. Wismutoxychloride. a) BiOCl, S. 990. — b) $Bi_3O_2Cl_5$ bzw. $Bi_4O_3Cl_4$ (?), S. 992. — c) $Bi_2O_3Cl_2$ (?), S. 992. — d) Unbekanntes kristallisiertes Oxychlorid, S. 992. — e) Daubreit, S. 992. — B. Wismutchlorat, S. 992. — C. Bismutylperchlorat, $(BiO)ClO_4$, S. 992. — III. *Wismut, Chlor und Stickstoff.* A. Wismuttrichlorid-Ammoniak. a) $2BiCl_3$, NH_3, S. 993. — b) $BiCl_3,2NH_3$, S. 993. — c) $BiCl_3,3NH_3$, S. 993. — B. Ammoniumwismuttrichloride. a) $NH_4Cl,2BiCl_3$, S. 993. — b) $2NH_4Cl,BiCl_3$, S. 993. — c) $5NH_4Cl,2BiCl_3$, S. 993. — d) $3NH_4Cl,BiCl_3$, S. 994. — C. $BiCl_3,NO$, S. 994. — D. $BiCl_3,NO_2$, S. 994. — E. $BiCl_3,NOCl$, S. 994. — IV. *BiSCl*, S. 994. — V. *BiSeCl*, S. 995.

I. Wismutchloride. A. $BiCl_2$ bzw. Bi_2Cl_4. *Wismutdichlorid.* a) *Bildung und Darstellung.* — 1. Bei der Einw. von Cl auf überschüssiges Bi bei gewöhnlicher Temperatur; man läßt das Cl sehr langsam zum Bi treten; das letztere umgibt sich dabei mit einer braunen öligen Schicht von Dichlorid. R. WEBER (*Pogg.* **107**, (1859) 596), DEHÉRAIN (*Bull. soc. chim.* **1862**, 22), MUIR. Vgl. S. 945. — 2. Beim Erhitzen von $BiCl_3$ mit Bi im geschlossenen Rohr. Bei der Schmelztemperatur des $BiCl_3$ beginnt die Rk. unter Braunfärbung der M.; man erhält längere Zeit auf einer Temperatur, bei welcher das Bi geschmolzen bleibt und läßt langsam erkalten, wobei das $BiCl_2$ über dem unveränderten Bi kristallinisch erstarrt. WEBER. — HEINTZ (*Pogg.* **63**, (1844) 59), welcher überhaupt zuerst (zwar erfolglose) Versuche zur Darst. eines niedrigeren Chlorides unternahm, hatte gefunden, daß Bi auf $BiCl_3$ bei keiner Temperatur einwirkt. — 3. Bei mäßigem Erhitzen von $BiCl_3$ im H-Strome bildet sich zwar $BiCl_2$, zerfällt aber bei Steigerung der Temperatur sogleich wieder in $BiCl_3$ und Bi, so daß es schwer ist, es auf diese Weise rein zu erhalten. P. MUIR (*J. Chem. Soc.* **29**, (1876) 144). Nach HEINTZ u. R. SCHNEIDER sublimiert $BiCl_3$ im H-Strome unverändert. Erhitzt man dagegen ein Wismutchloriddoppelsalz, z. B. Ammoniumwismutchlorid, auf etwa 300° im H-Strome, so bildet sich unter

Entw. von HCl und NH_3 eine purpurrote M., welche allmählich zu einer in dünner Schicht rotbraunen, in dicker fast schwarzen Fl. schmilzt. Diese erstarrt beim Erkalten zu einer braunen, hygroskopischen, zuweilen kristallinischen Masse, die aus einem Gemenge von $BiCl_2$, $BiCl_3$ und NH_4Cl besteht. Die Menge des begleitenden $BiCl_3$ kann durch vorsichtiges, anhaltendes Erhitzen vermindert werden; dagegen gelingt es nicht, das NH_4Cl völlig zu entfernen. — Das Ammoniumwismutchlorid färbt sich übrigens schon bei längerem Erhitzen bis zum Schmelzen bei Luftabschluß allmählich purpurrot, wahrscheinlich infolge einer geringen, durch das NH_3 bewirkten Reduktion des $BiCl_3$. R. SCHNEIDER (*Pogg.* 96, (1855) 130). — 4. $BiCl_3$ wird ferner durch P, Zn, Sn, Hg und Ag, sowie verschiedene organische Substanzen zu $BiCl_2$ reduziert. Beim Erhitzen mit HgCl findet vorübergehende Braunfärbung, wohl infolge der B. von $BiCl_2$, statt. Au und Pt sind ohne Einw. WEBER. — 5. Bei der Einw. von Bi auf HgCl oder $HgCl_2$ in berechneter Menge in der Hitze. Ein inniges Gemenge von 1 T. sehr fein gepulvertem Bi und 2 T. HgCl wird im zugeschmolzenen Rohre 3 bis 4 Stunden auf 230 bis 250° erhitzt. Das Gemisch schmilzt, Hg und überschüssiges Bi setzen sich langsam zu Boden. Nach dem Erkalten trennt man das erstarrte $BiCl_2$ möglichst rasch vom Hg, schmilzt es zur weiteren Beseitigung des Hg wieder in ein Glasrohr ein und erhitzt von neuem wie früher. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation erhält man schließlich ein von Hg freies $BiCl_2$. — 6. Entsteht neben $BiPO_4$ und BiOCl beim Erhitzen von Bi_2O_3 mit PCl_3. MICHAELIS (s. S. 956).

b) *Eigenschaften.* — Nach 2) braunschwarze, kristallinische M.; bei sehr langsamem Erkalten des geschmolzenen Chlorids bilden sich in seinem Innern zuweilen nadelförmige Kristalle. WEBER. Nach 5) schwarze, mattglänzende, geflossene M. von erdigem Bruch, ohne Anzeichen von Kristallisation. SCHNEIDER. Ist leicht schmelzbar. Zerfällt beim Erhitzen (wahrscheinlich schon bei 300°, SCHNEIDER) in metallisches Bi und in $BiCl_3$, welches sich verflüchtigt. SCHNEIDER, WEBER, MUIR. DEHÉRAIN beobachtete hierbei außerdem das Auftreten von $Bi_2O_2Cl_2$ (s. unten), V. THOMAS (*Compt. rend.* 122, (1896) 1060) dasjenige von BiOCl. — Ist sehr hygroskopisch. W. zersetzt unter Abscheidung von BiOCl. Wird durch NO_2 in BiOCl verwandelt. V. THOMAS. — Verd. Mineralsäuren bilden unter Abscheidung von Bi Bismutisalz. Konz. KOH verwandelt in schwarzgraues BiO, welches aber rasch in gelbes Bi_2O_3 übergeht. SCHNEIDER. Bei der Einw. von trockenem Cl entsteht $BiCl_3$. Außerdem bildet sich dabei häufig ein gelbroter Körper, dessen Zus. der Formel Bi_3Cl_8 (ber. 68.75% Bi, 31.25% Cl; gef. 68.1% Bi, 30.75% Cl) entspricht; dieser wird durch W. zersetzt und zerfällt beim Erhitzen in Bi und $BiCl_3$. Löst sich in HCl. DEHÉRAIN. — $BiCl_3$ und seine Doppelsalze werden schon durch kleine Mengen von $BiCl_2$ beim Schmelzen dunkelviolett gefärbt. SCHNEIDER. HEINTZ hatte bei dem, durch Ueberleiten eines langsamen Cl-Stromes über schmelzendes Bi entstehenden $BiCl_3$ violette Färbung beobachtet.

c) *Verbindungen?* — Ob das $BiCl_2$ Doppelsalze bildet, ist noch nicht mit Sicherheit bekannt. Der bei längerem Erhitzen von Ammoniumwismutchlorid im H-Strom nach 3) erhaltene Körper entsprach bei einem Versuche ziemlich genau der Formel $BiCl_2,NH_4Cl$; ber. 62.57% Bi, 32.00% Cl, 5.43% NH_4; gef. 62.02% Bi, 33.67% Cl, 4.31% NH_4. SCHNEIDER. — Von konz. NH_4Cl-Lsg. wird $BiCl_2$ zersetzt. WEBER. Verbindet sich nicht mit NH_3. DEHÉRAIN.

		Berechnet von WEINLAND.	SCHNEIDER. Nach 5).		WEBER. Nach 2).	DEHÉRAIN. Nach 1).
2Bi	416.0	74.58	74.38	74.93	74.9—75.3*)	
4Cl	141.81	25.42	24.70	23.74		25.5
Bi_2Cl_4	557.8	100.00	99.08	98.67		25.5

*) Den etwas zu hohen Wismutgehalt schreibt WEBER der Fähigkeit des Dichlorids zu, Wismut aufzulösen; vgl. Wismutdijodid und -dibromid S. 996 u. S. 1000.

B. $BiCl_3$. *Wismuttrichlorid.* *Wismutbutter.* — Geschichtliches s. oben S. 934. — a) *Bildung.* 1. Durch direkte Vereinigung der Elemente. Die Einzelheiten s. oben unter A) und S. 945. — 2. In geringer Menge beim Erhitzen von Bi mit PCl_3. MICHAELIS (S. 945). — 3. Durch Sublimation eines Gemenges von 1 T. Bi mit 2 T. $HgCl_2$. BOYLE (1661). — 4. Beim Erhitzen von Bi_2O_3 und Bi_2O_5 im Cl-Strom; dabei bildet sich in geringer Menge $Bi_3O_2Cl_3$. Vgl. S. 992. MUIR. — 5. Bei der Einw. von $SiCl_4$ auf Bi_2O_3 und Bi_2O_5 in der Hitze. RAUTER (s. S. 956 u. 967). — 6. Bei der Lsg. von Bi_2O_3, Bi_2O_5 und Bi_2S_3 in konz. HCl, sowie bei der von Bi in Königswasser. — Bei der B. von $BiCl_3$ durch Auflösen von Bi_2O_3 in HCl werden 35630 Kal. entwickelt. TANATAR (*Z. anorg. Chem.* **27**, (1901) 437; *C.-B.* **1901**, II, 392). — 7. Bei der Einw. von Cl auf Bi_2S_3 in der Rotglühhitze, MUIR u. EAGLES, bei der Temperatur des Schwefelbades, W. REMMLER (*Ber.* **24**, (1891) 3554); erwärmt man weniger stark, so entsteht Wismutsulfochlorid (s. S. 994). MUIR u. EAGLES. — 8. Bei der Einw. von S_2Cl_2 auf Bi_2O_3. ODDO u. SERRA (*Gazz. chim. ital.* **29**, (1899) II, 355; *C.-B.* **1899**, II, 1092).

b) *Darstellung.* — 1. Man erhitzt Bi im Cl-Strom und sublimiert die erhaltene M. in einer Atmosphäre von CO_2 unter sorgfältiger Fernhaltung von Staub. HEINTZ, WEBER, MUIR. — 2. Man dampft eine Lsg. von Bi in Königswasser oder eine solche von Bi_2O_3 in HCl zur Trockene ein und destilliert das Chlorid in einem Strome von CO_2 ab.

c) *Eigenschaften.* — Schneeweiße, undurchsichtige Masse. WEBER. Kann durch Sublimation schön kristallinisch erhalten werden. MUIR (*J. Chem. Soc.* **29**, (1876) 144). Wurde früher (5. Aufl.) als bräunlich- oder grauweiß beschrieben; diese Färbung verdankt es teilweiser Reduktion durch Verunreinigungen. WEBER. — $D.^{11}$ 4.56. BÖDEKER (1860). — Schmilzt bei 225° bis 230°, MUIR (1876), zu einer öligen Fl. — Kp. 447°, V. MEYER u. F. FREYER (*Z. anorg. Chem.* **2**, (1892) 4), 427° bis 439°, CARNELLEY u. C. WILLIAMS (*J. Chem. Soc.* **33**, 281; *J. B.* **1878**, 36). 264° unter einem Druck von 11 mm, ANSCHÜTZ u. WEYER (*Ann.* **261**, (1891) 297). V. MEYER u. KRAUSE (*Ann.* **264**, (1891) 124) hatten früher bei einem nur beiläufigen Versuche als Kp. 435 bis 441° gefunden. — DD.: 11.35, berechnet: 10.89, JACQUELAIN. — Kann ohne Zersetzung im CO_2-Strom sublimiert werden. Erhitzt man es bei Luftzutritt bis zum Verdampfen, so bleibt etwas Oxychlorid in farblosen, glimmerähnlichen Blättchen zurück. JACQUELAIN. — Das Verhalten beim Erhitzen im H-Strome s. unter A). — Löst sich in A. — In 100 ccm fl. H_2S lösen sich 0.08 g $BiCl_3$ farblos auf. ANTONY u. MAGRI (*Gazz. chim. ital.* **35**, (1905) I, 206; *C.-B.* **1905**, I, 1692). 1 g $BiCl_3$ löst sich in 5.59 g Aceton; die Lsg. zeigt $D.^{18}{}_4$ 0.9194; die hellgelbe Lsg. wird allmählich hellbraun; sie verhält sich gegen NH_3, KJ, $AgNO_3$ und H_2S ähnlich wie eine wss. Lsg. von $BiCl_3$. NAUMANN u. SCHULZ (*Ber.* **37**, (1904) 4331). — Zerfließt an der Luft. W. zersetzt unter Abscheidung von BiOCl proportional seiner Menge. Bei Zusatz von sehr viel W. wird sämtliches Bi gefällt. W. OSTWALD (*J. prakt. Chem.* [2] **12**, (1875) 264). Konz. Lsgg. von HCl und Alkalimetallchloriden verhindern die Abscheidung von BiOCl bei Zusatz von Wasser. CAUSSE. Vgl. S. 958 und „Antimonchlorid" ds. Bd. S. 739. — Wird beim Erhitzen mit P, sowie mit Bi und einigen anderen Metallen zu A) (s. oben) reduziert. WEBER. Leitet man das dampfförmige Chlorid über zum Schmelzen erhitztes Mg, so wird neben der B. von wenig $BiCl_2$ metallisches Bi abgeschieden. SEUBERT u. SCHMIDT (*Ann.* **267**, (1892) 238). Vgl. S. 959. — Die Einw. von Phosphorwasserstoff s. S. 1005. — Beim Erhitzen mit S entsteht BiSCl (s. unten), ebenso bei mäßigem Erhitzen in H_2S; bei Rotglühhitze bildet sich in letzterem Fall Bi_2S_3. MUIR u. EAGLES, DUROCHER (s. S. 976). Erhitzt man $BiCl_3$ in einem Strom

von SO_2 bis zur Verflüchtigung, so sublimiert der größte Teil davon unverändert, während wenig $Bi_3O_2Cl_3$ zurückbleibt. Beim Erhitzen mit S_2Cl_2 im Rohr findet keine Rk. statt, ebensowenig beim Erhitzen mit CrO_2Cl_2. Muir (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 193; **39**, (1881) 36). Konz. H_2SO_4 verwandelt beim Erhitzen in Sulfat. A. Vogel (5. Aufl.). — Nimmt bei gewöhnlicher Temperatur NO_2 ohne Zers. auf (s. unten, S. 994); wird davon in der Wärme in BiOCl verwandelt. V. Thomas. — Wird durch Glühen mit HgO in Bi_2O_3 übergeführt. Volhard (*Ann.* **198**, (1879) 331), E. Smith u. P. Heyl (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 87). — Das Verhalten gegen aromatische Kohlenwasserstoffe s. W. Smith (*Ber.* **12**, (1879) 1421). — Ist lichtempfindlich. Papier, welches damit getränkt ist, bräunt sich im Lichte ebensosehr, wie Silberpapier, wird aber im Dunkeln wieder farblos; als Entwickler kann $AuCl_3$ dienen. E. Liesegang (*Photogr. Arch.* **34**, 177; *C.-B.* **1893**, II, 305). — Ueber die Verwendung von $BiCl_3$ als Lösungsmittel bei Mol.-Gew.-Bestst.: Rügheimer u. Rudolfi (*Ber.* **36**, (1903) 3030; *Ann.* **339**, (1905) 349; *C.-B.* **1903**. II. 927; **1905**, II, 3).

		Berechnet von Weinland.	Davy.	Heintz.	
Bi	208.0	66.17	66.4	66.13	66.83
3Cl	106.36	33.83	33.6	33.47	33.28
$BiCl_3$	314.4	100.00	100.0	99.60	100.11

Dumas ermittelte den Chlorgehalt des Chlorids zur Bestimmung des Atomgewichts von Wismut. S. oben S. 947.

d) *Verbindungen.* α) *Mit Chlorwasserstoff.* Siehe bei C). β) *Mit Ammoniak, Stickstoffdioxyd und Nitrosylchlorid.* — S. unten „Wismut, Chlor und Stickstoff".

γ) *Mit den Chloriden der Alkalimetalle und des Ammoniums.* — Es existieren kristallinische Doppelsalze, in welchen negatives und positives Chlorid in den molekularen Verhältnissen 1:1, 2:3, 1:2, 10:23 bzw. 3:7 und 1:3 stehen. Sie sind farblos. Einige lassen sich aus HCl umkristallisieren. W. zersetzt sie sämtlich.

δ) *Mit organischen Verbindungen.* — S. unter „Wismut und Kohlenstoff"; ferner: Vanino u. Hauser (*Ber.* **33**, (1900) 2271; **34**, (1901) 416; **35**, (1902) 663; **36**, (1903) 3682; *C.-B.* **1900**, II, 851; **1901**, I, 701; **1902**, I, 726; **1903**, II, 1382), Vanino u. Hart[illegible] (*Arch. Pharm.* **244**, (1906) 216; *C.-B.* **1906**, II, 98), Montemartini (*Gazz. chim. ital.* **30**. (1900) II, 493; **32**, (1902) II, 178; *C.-B.* **1901**, I, 110; **1902**, II, 1324), H. Schiff (*Ber.* **34** (1901) 804; *C.-B.* **1901**, I, 1054).

C. $2BiCl_3,HCl,3H_2O$. — Eine bei 20° mit $BiCl_3$ und HCl gesättigte [illegible] Lsg. gibt beim Abkühlen auf 0° schöne, auch bei gewöhnlicher Temperatur beständige Kristalle der obigen Zus. Engel (*Compt. rend.* **106**, (1888) 17[illegible]; *J. B.* 1888, 640). In der 5. Aufl. d. Handb. II, 837 findet sich die Angabe, daß beim Abdampfen einer chlorwasserstoffsauren Lsg. von $BiCl_3$ prismatische Kristalle erhalten werden. — Ditte (*Compt. rend.* **91**, (1880) 988) führt ein Chlorhydrat [illegible] ohne weitere Angaben an.

		Berechnet von Weinland.	Engel.
2Bi	416.0	57.85	57.95 Mittel
7Cl	248.17	34.50	34.20 „
H	1.0075	0.14	
$3H_2O$	54.023	7.51	8.05 „
$2BiCl_3,HCl,3H_2O$	719.2	100.00	99.90

D. *Höhere Wismutchloride?* — Versuche, ein höheres Chlorid durch Einleiten von [illegible] in geschmolzenes $BiCl_3$ oder durch Erhitzen eines Gemenges von BiOCl mit [illegible] im Cl-Strom darzustellen, waren erfolglos; auch Br verbindet sich nicht mit [illegible] $BiCl_3$. P. Muir (*J. Chem. Soc.* **29**, (1876) 146; **32**, (1877) 138). S. auch Herschkowitsch u. [illegible] (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 1907, 31; *C.-B.* **1907**, I, 938). — Ueber organische [illegible] des fünfwertigen Bi s. unter „Wismut und Kohlenstoff".

II. Wismut, Chlor und Sauerstoff. A. *Wismutoxychloride.* a) [illegible]

α) *Bildung und Darstellung.* — 1. Bei der Zers. von $BiCl_3$ mit [illegible]

W., bei Zusatz von W. zu einer nicht zu stark chlorwasserstoffsauren Lsg. von $BiCl_3$, sowie bei der Fällung einer Lsg. von $Bi(NO_3)_3$, deren Säure man möglichst abgestumpft hat, mit einem Alkalimetallchlorid. BUCHOLZ, PHILLIPS (*Phil. Mag. Ann.* 8, 456; *Br. Arch.* **39**, 41), HEINTZ (*Pogg.* **63**, (1844) 72), ARPPE (*Pogg.* **64**, (1845) 246), H. ROSE (*Pogg.* **110**, (1860) 425), E. RUGE (*J. prakt. Chem.* **96**, (1865) 133). Fällt man das Oxychlorid bei Ggw. von H_2SO_4 oder H_3PO_4, so enthält es Wismutsulfat bzw. -phosphat in geringer Menge. ROSE. Man löst 3 g Bi_2O_3 in 300 ccm HCl, D. 1.05, erhitzt zum Sieden, setzt 2.5 l sd. W. hinzu und erhitzt die filtrierte Fl., bis sich der Nd. wieder ganz gelöst hat. Beim Erkalten der Lsg. scheidet sich BiOCl kristallinisch ab. A. DE SCHULTEN (*Bull. soc. chim.* [3] **23**, (1900) 156; *C.-B.* **1900**, I, 755). — 2. Bleibt beim Erhitzen von $BiCl_3$ in einem Strom von Wasserdampf bis zum Schmelzen zurück; man befreit es durch stärkeres Erhitzen von unverändertem $BiCl_3$. JACQUELAIN. — 3. Bildet sich in geringer Menge bei der Sublimation des $BiCl_3$ bei Luftzutritt. JACQUELAIN, V. THOMAS (*Compt. rend.* **122**, (1896) 611), in lufthaltigem Wasserstoff, HEINTZ. Vgl. hierüber die Angaben von MUIR weiter unten. — 4. Bei der Einw. von verd. HCl auf Bi_2O_3 nach: $Bi_2O_3 + 2HCl = 2BiOCl + H_2O$. MUIR (*J. Chem. Soc.* **39**, (1881) 36). — 5. Bildet sich beim Erhitzen von $Bi_2(SO_4)_3$ mit NaCl und bleibt beim Behandeln der erkalteten M. mit W. in glimmerähnlichen Blättchen zurück. M. LEBAIGUE (*J. Pharm.* [3] **39**, (1860) 108). Die Bildungswärme für (Bi,O,Cl,H_2O) ist 88410 Kal., für ($BiCl_3,H_2O$,aq) 7830 Kal. und für ($Bi(OH)_3$, HCl,aq) 14180 Kal. THOMSON (*Thermochem. Unters.* **4**, 338).

β) *Eigenschaften.* — Nach 1) schneeweißes, amorphes Pulver. HAUSHOFER (*Mikroskop. Reaktionen* **1885**, S. 139). — Enthält lufttrocken, bei 100° oder 125° getrocknet eine $^1/_6$ Mol. entsprechende Menge Wasser, RUGE; für das bei 100° getrocknete Salz hatte HEINTZ dies bereits nachgewiesen. ARPPE fand das bei 125° getrocknete BiOCl wasserfrei. Verliert dieses W. erst beim Erhitzen etwas über 300°, zuweilen unter einer Glimmerscheinung; dabei färbt es sich vorübergehend gelb. RUGE. Nach W. HERZ (*Z. anorg. Chem.* **36**, (1903) 346; *C.-B.* **1903**, II, 867) ist das nach 1) dargestellte, im Vakuumexsikkator getrocknete BiOCl wasserfrei; beim Erhitzen wird es allmählich gelb, zum Teil braun, und diese Farbe geht nicht völlig zurück. Wahrscheinlich läuft ein physikalischer Vorgang (Färbung, die beim Erkalten wieder verschwindet), neben einem chemischen (dauernde Braunfärbung). Färbt sich auch am Lichte dunkler. HERZ. — Nach DE SCHULTEN (s. oben unter 1)) und nach 2) und 3) dargestellt, weißes kristallinisches Pulver. Quadratische, farblose, durchsichtige Kristalle; $D.^{15}$ 7.717. Molekularvolum 33.7, DE SCHULTEN. Ist frei von Wasser. JACQUELAIN, HEINTZ. Schmilzt in der Glühhitze ohne Zers., GROUVELLE, JACQUELAIN. Bei anhaltendem starkem Erhitzen findet eine unbedeutende Verflüchtigung von $BiCl_3$ statt; gefunden in einer eine Stunde lang der Glühhitze ausgesetzten, geschmolzenen Probe: 81.01 % Bi und 11.82 % Cl, in einer während dreier Stunden in einem Strom von CO_2 geglühten Probe: 12.67 % Cl. RUGE. Nach ARPPE entsteht beim Glühen ein wesentlich chlorärmeres Oxychlorid; er fand 86.37 % Bi und 6.00 % Cl, was keiner einfachen Formel entspricht. Sublimiert ein wenig und erleidet Strukturveränderung. HERZ. Erstarrt nach dem Schmelzen zu einer blaßgelben Masse. RUGE. $D.^{20}$ des gefällten annähernd 7.2. MUIR (*J. Chem. Soc.* **39**, (1881) 37). — Wird beim Erhitzen im H-Strom zu Bi reduziert; gleichzeitig verflüchtigt sich $BiCl_3$. H. ROSE. — Ist swl. in Wasser. H. ROSE. Auch durch die Behandlung mit sd. W. wird kein basischeres Oxychlorid erzeugt. RUGE. Wird durch Erhitzen mit H_2SO_4 in $Bi_2(SO_4)_3$ verwandelt. Leitet man Cl über das auf dunkle Rotglut erhitzte BiOCl, so wird es vollständig in $BiCl_3$ übergeführt, während O frei wird. — Löst sich in HCl und HNO_3

und bleibt beim Verdampfen der letzteren Lsg. unverändert zurück. Jacquelain. HJ verwandelt in BiJ_3 und $BiCl_3$. Eine Lsg. von KJ wirkt nicht ein. Muir (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 200); vgl. S. 1003. — Löst sich frisch gefällt in KCl-Lsg.; getrocknet ist es darin unl. Bucholz. Verd. KOH greift auch beim Kochen nicht an, Stromeyer, Jacquelain, zersetzt in geringem Maße, Warington (*Phil. Mag. Ann.* **9**, 30); h. konz. KOH zersetzt vollständig unter Abscheidung von Bi_2O_3, Jacquelain; dieses Oxyd ist, obgleich frei von Cl, nicht gelb, sondern grauschwarz, wird aber beim Schmelzen gelb. Phillips. Ueber die Umsetzung von BiOCl mit KOH: W. Herz u. Muhs (*Z. anorg. Chem.* **39**, (1904) 115; *C.-B.* **1904**, I, 1061). Wird beim Glühen mit HgO nur unvollkommen in Bi_2O_3 verwandelt. E. Smith u. P. Heyl (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 87). Beim Schmelzen mit KCN findet Reduktion zu metallischem Bi statt. Rose.

		Berechnet von Weinland.	Jacquelain. Nach 2).	Heintz. Nach 3).	Arppe. Nach 1) bei 125° getr.	Ruge. Nach 1) über 300° erhitzt.	V. Thomas. Nach 3).
Bi	208.0	80.17	79.85	80.33	81.44	80.31	80.14 (Mittel)
O	16.0	6.17					
Cl	35.45	13.66	13.45	13.48	13.43	13.47	13.44 „
BiOCl	259.4	100.00					

		Berechnet von Weinland.	Heintz. Nach 1) bei 100° getr.	Phillips.	H. Rose-Oesten. Nach 1) bei 100° getr.	Luft-trocken;	Ruge Nach 1) bei 100° getrockn.	bei 25° getr.
Bi	208.0	79.26	79.61 (Mittel)	78.19	79.62	79.19	79.30	79.45
O	16.0	6.09						
Cl	35.45	13.51	13.26 „	13.32	13.00	13.49	13.52	13.51
$^1/_6H_2O$	3.00	1.14	1.17 „					
$BiOCl,^1/_6H_2O$	262.4	100.00						

b) $Bi_3O_2Cl_3$ bzw. $Bi_4O_3Cl_4$? — Muir (*J. Chem. Soc.* **32**, (1877) 133; **33**, (1878) 193; **39**, (1881) 32) legt einem Oxychloride, welches 1. bei sehr langsamer Sublimation von $BiCl_3$ bei Luftzutritt, 2. bei der Einw. der beim Erhitzen von Stärke mit HNO_3 entstehenden Dämpfe auf schmelzendes $BiCl_3$ unter sehr heftiger Rk., 3. beim Erhitzen von Bi_2O_3 und Bi_2O_5 im Chlorstrom und 4. bei der Sublimation von $BiCl_3$ in einem Strom von SO_2 entsteht, die Formel $Bi_3O_2Cl_3$ bzw. $Bi_4O_3Cl_4$ bei. Bildet nach 1), 3) und 4) ein rötlichgelbes kristallinisches Pulver, nach 2) eine ebenso gefärbte harte kristallinische M. Im übrigen verhält es sich so wie a). Nach V. Thomas (*Compt. rend.* **122**, 611; *C.-B.* **1896**, I, 835) bildet sich bei der Einw. von NO_2 auf $BiCl_3$ in der Wärme das Oxychlorid a); gef. 80.17% Bi, 13.47% Cl, Thomas, 82.34% Bi (im Mittel), 13.56% Cl (im Mittel), Muir. Die von Muir für das nach 1) erhaltene Oxychlorid angegebenen Analysenwerte stehen in genügender Uebereinstimmung mit den von der Formel BiOCl verlangten; gefunden: 80.91% Bi (im Mittel), 13.45% Cl (im Mittel). V. Thomas (s. oben II, A, a). Für dieses letztere Oxychlorid hatte auch schon Jacquelain (s. oben S. 991) die Zus. von a) nachgewiesen.

c) $Bi_2O_3Cl_2$? — Beim Erhitzen von $BiCl_2$ an der Luft bleibt eine oberflächlich schwarze, im Innern weiße, kristallinische M. obiger Zus. zurück, während sich $BiCl_3$ verflüchtigt. Gef. 78.5% Bi, 12.9% Cl; ber. 77.77% Bi, 13.26% Cl. Dehérain (*Bull. soc. chim.* **4**, (1862) 23).

d) *Kristallinisches Oxychlorid von unbekannter Zusammensetzung.* — Ein solches entsteht beim Erhitzen von $BiCl_3$ mit der zehnfachen Menge W. im geschlossenen Rohr auf 200° bis 250°. Merz u. Weith (*Ber.* **13**, (1880) 210).

e) *Daubreit.* — Der in Bolivia vorkommende Daubreit aus 89.60% Bi_2O_3, 7.50% Cl, 0.72% Fe_2O_3 und 3.84% H_2O. — Gelb- oder grauweiße erdige M. Ist leicht schmelzbar und l. in HCl. D. 6.5. H. = 2 bis 2.5. Domeyko (*Compt rend.* **82**, (1876) 922).

B. *Wismutchlorat.* — Chlorsäure löst zwar $Bi(OH)_3$, aber die Lsg. zersetzt sich beim Konzentrieren. Wächter (*Ann.* **52**, (1844) 233).

C. *Bismutylperchlorat.* $(BiO)ClO_4$. — Bildet sich beim Erhitzen von Bi in einer wss. Lsg. von $HClO_4$. — Weißes, amorphes Pulver. Zerfällt beim Erhitzen auf Rotglühhitze unter B. von $BiCl_3$. Ist unl. in W., auch beim Erhitzen. Löst sich leicht in HCl oder HNO_3, weniger leicht in H_2SO_4. Muir (*Chem. N.* **33**, 15; *J. B.* **1876**, 267).

		Berechnet von Weinland.	Muir.
BiO	224.0	69.25	69.40
ClO_4	99.45	30.75	
$(BiO)ClO_4$	323.4	100.00	

III. Wismut, Chlor und Stickstoff. A. *Wismuttrichlorid-Ammoniak.* — $BiCl_3$ absorbiert NH_3 bei schwachem Erwärmen. Persoz (*Ann. Chim. Phys.* **44**, (1830) 315). Es entsteht dabei ein leichtflüchtiges Additionsprodukt, c) und zwei nicht flüchtige Produkte: a) und b). Dehérain (*Compt. rend.* **54**, (1862) 724; *Bull. soc. chim.* **4**, (1862) 24; *J. B.* **1862**, 82).

a) $2BiCl_3,NH_3$. — Roter, ziemlich beständiger Körper. Schmilzt beim Erhitzen und erstarrt kristallinisch. Ist empfindlich gegen Feuchtigkeit. Wird von HCl in die Verb. $2BiCl_3,NH_4Cl$ (s. unten) verwandelt. — Ber. 32.94 % Cl, 2.17 % N; gef. 32.5 % Cl, 2.15 % N.

b) $BiCl_3,2NH_3$. — Wurde nicht frei von a) erhalten. — Schmutzig grüner Körper. Gibt mit HCl die Verb. $2NH_4Cl,BiCl_3$ (s. unten). — Ber. 30.52 % Cl, 8.04 % N; gef. 29.6 % Cl, 6.0 % N.

c) $BiCl_3,3NH_3$. — Farbloser, im NH_3-Strom unzersetzt flüchtiger Körper. Gibt mit HCl die Verb. $3NH_4Cl,BiCl_3$ (s. unten). — Ber. 29.10 % Cl, 11.52 % N; gef. 28.4 % Cl, 10.9 % N. Dehérain.

B. *Ammoniumwismuttrichloride.* a) $NH_4Cl,2BiCl_3$. — Bildung s. unter III, A, a). — Beinahe farblose, zerfließliche Nadeln. — Ber. 36.38 % Cl, 2.05 % N; gef. 34.8 % Cl, 2.2 % N. Dehérain.

b) $2NH_4Cl,BiCl_3$, *wasserfrei bzw. mit* $2^1/_2$ *Mol.* H_2O. — 1. Man löst Bi in HNO_3-haltiger HCl, verdampft die freie Säure, fügt auf 1 Mol. $BiCl_3$ 1 Mol. NH_4Cl hinzu und überläßt bei gewöhnlicher Temperatur der Verdunstung. Es scheidet sich zuerst b) wasserhaltig und dann c) aus. Rammelsberg (*Pogg.* **106**, (1859) 146). Nach Jacquelain kristallisiert die Verb. aus einer Lsg. von 1 Mol. $BiCl_3$ und 2 Mol. NH_4Cl wasserfrei aus. — 2. Entsteht aus $BiCl_3,2NH_3$ (s. oben) durch Einw. von HCl; ist wasserfrei. Dehérain. — Nach 1) mit $2^1/_2$ Mol. H_2O farblose Kristalle des rhombischen Systems, isomorph mit dem entsprechenden Bromid (s. S. 999) und mit dem Kaliumchloriddoppelsalz. Rhombisch, bipyramidal. Beobachtete Formen: c{001}, o{111}, q{011}, und steile Prismen 1. Art, z. B. {074}, welches mit o eine pseudohexagonale Pyramide bildet. $(111):(1\bar{1}1) = 64^\circ22'$; $(1\bar{1}1):(\bar{1}11) = 103^\circ30'$; $(111):(001) = 72^\circ40'$; $(011):(01\bar{1}) = 58^\circ0'$; $(074):(07\bar{4}) = 35^\circ10'$. Rammelsberg (*Hdbch. Kryst. Chem.* **1855**, 215; *Pogg.* **106**, (1859) 147). Groth (*Chem. Kryst.* **1906**, I, 431). — Das wasserfreie Salz bildet doppelt sechsseitige Pyramiden, Jacquelain, sechsseitige Blätter, Dehérain. Ist isomorph mit dem entsprechenden Antimonsalz (s. S. 754). Jacquelain.

		Berechnet von Weinland.	Jacquelain.	Dehérain.	R. Schneider (*Pogg.* **96**, 132).
$2NH_4$	36.14	8.58		8.56	8.49
Bi	208.0	49.36	49.78		49.06
5Cl	177.26	42.06	41.89	41.1	42.45
$2NH_4Cl,BiCl_3$	421.4	100.00			100.00

	Berechnet von Weinland.		Rammelsberg.
$2NH_4$	36.14	7.75	7.95
Bi	208.0	44.60	45.98
5Cl	177.26	38.00	
$2.5H_2O$	45.0175	9.65	
$2NH_4Cl,BiCl_3,2.5H_2O$	466.4	100.00	

c) $5NH_4Cl,2BiCl_3$. [$(NH_4)_2BiCl_5$(?)], Groth (*Chem. Kryst.* I, (1906) 429)]. — Bildung s. unter b). — Dünne, tafelförmige Kristalle des rhomboedrischen

Wismut und Brom.

Uebersicht: I. *Wismutbromide*. A. $BiBr_2$, S. 996. — B. $BiBr_3$, S. 996. — C. $2HBr, BiBr_3, 4H_2O$, S. 997. — II. *Wismut, Brom und Sauerstoff*. A. Wismutoxybromide. a) BiOBr, S. 997. — b) $Bi_{11}O_{13}Br_7$, S. 998. — c) $Bi_8O_{13}Br_6$ (?), S. 998. — B. Wismutbromat, S. 998. — III. *Wismut, Brom und Stickstoff*. A. BiN_2Br (?), S. 998. — B. $BiBr_3$ mit NH_3. a) $BiBr_3, 2NH_3$, S. 999. — b) $2BiBr_3, 5NH_3$, S. 999. — c) $BiBr_3, 3NH_3$, S. 999. — C. Ammoniumwismuttribromide. a) $NH_4Br, BiBr_3, H_2O$, S. 999. — b) $2NH_4Br, BiBr_3, 2^1/_2H_2O$, S. 999. — D. Ammoniumwismutchlorobromide. a) $2NH_4Br, Bi(Br,Cl)_3, 2^1/_2H_2O$, S. 999. — b) Ammoniumchlorid-Wismuttribromid. *α*) $2NH_4Cl, BiBr_3, 3H_2O$, S. 999. — *β*) $5NH_4Cl, 2BiBr_3, H_2O$, S. 1000. — *γ*) $3NH_4Cl, BiBr_3, H_2O$, S. 1000. — IV. *Wismutsulfobromid*. BiSBr, S. 1000.

I. Wismutbromide. A. $BiBr_2$ (bzw. Bi_2Br_4). *Wismutdibromid*. — Durch Zusammenschmelzen von 2 Mol. $BiBr_3$ mit 1 At. Bi erhält man eine braune, bei vorsichtigem Erkalten teilweise zu Kristallnadeln erstarrende M., welche höchstwahrscheinlich aus $BiBr_2$ besteht. Da dieses indessen Bi aufzulösen vermag, läßt es sich nicht rein darstellen; so erhaltenes Bromid zeigte z. B. einen Wismutgehalt von 62.2 und 63.0 %; ber. 56.58 %. Zerfällt beim Erhitzen in $BiBr_3$ und Bi. Wird von W. und HCl zersetzt, von letzterer unter Abscheidung von schwarzem, metallischem Bi. R. WEBER (*Pogg.* 107, (1859) 600). — Nach MUIR (*J. Chem. Soc.* 29, (1876) 145) findet man bei der Darst. des $BiBr_3$ (durch schwaches Erhitzen von Bi mit Br) zuweilen in der gelben Kristallmasse dunkelgraue Kristalle von $BiBr_2$, welche aber nur schwierig vom $BiBr_3$ zu trennen sind. — Da SERULLAS (vgl. u.) das $BiBr_3$ als stahlgraue M. beschreibt, ist es wahrscheinlich, daß sein Präparat mit $BiBr_2$ verunreinigt war. R. WEBER. — Br ber. 43.24 %; gef. 44.37 %. MUIR.

B. $BiBr_3$. *Wismuttribromid*. a) *Bildung und Darstellung*. — 1. Bei der Vereinigung der Elemente; Bi verbindet sich mit Br nicht mit derselben Lebhaftigkeit wie Sb (s. S. 759). SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* [2] 38, 323; *Pogg.* 14, (1828) 113). Ist hierbei das Bi im Ueberschuß, so bildet sich zuweilen auch A. WEBER, MUIR. Erhitzt man Bi im Br-Dampf, so erfolgt die Vereinigung unter Funkensprühen. WEBER. Zur Darst. trägt man feingepulvertes Bi langsam in Br ein und läßt mehrere Tage stehen; dann destilliert man ab und reinigt das Bromid durch wiederholte Destillation. V. MEYER u. KRAUSE (*Ann.* 264, (1891) 122). Oder man bringt gepulvertes Bi in eine Mischung gleicher Raumteile Br und Ae., filtriert nach einiger Zeit und läßt im Vakuum verdunsten. NICKLÈS (*Compt. rend.* 48, 837; *J. Pharm.* [3] 41, 146; *J. prakt. Chem.* 79, (1859) 14). — 2. Beim Erhitzen der Oxyde des Bi in Br-Dampf, wobei zugleich $Bi_{11}O_{13}Br_7$ (s. unten) entsteht. P. MUIR. — 3. Bei starkem Erhitzen von Bi_2S_3 in Br-Dampf. JANNASCH (*Ber.* 24, (1891) 3746; *Z. anorg. Chem.* 9, (1895) 194). — Vgl. unter „Wismutsulfobromid".

b) *Eigenschaften*. — Orangegelbe, strahlig kristallinische, zuweilen traubige Masse, WEBER, V. MEYER, oder, durch sehr langsame Sublimation erhalten, große flache, glänzende, goldgelbe Kristalle, MUIR (*J. Chem. Soc.* 29, (1876) 145). — D. 5.604, BÖDEKER, 5.4 annähernd bei 20°, MUIR (*J. Chem. Soc.* 39, (1881) 37). — Schmilzt bei 200°, SERULLAS, 198 bis 202°, MAC IVOR (*Chem. N.* 30, 190; *J. B.* 1874, 281), 210 bis 215°, MUIR (*J. Chem. Soc.* 29, (1876) 145) zu einer roten Fl., WEBER. — Sdp. 453°, V. MEYER u. KRAUSE, 454 bis 498°, CARNELLEY u. WILLIAMS (*J. Chem. Soc.* 33, (1878) 281), 278° bei einem Druck von 11 mm, ANSCHÜTZ u. WEYER (*Ann.* 261, (1891) 297). Der Dampf ist tiefrot, sehr ähnlich dem des Schwefels. Das Bromid kann ohne Zersetzung stundenlang im aufsteigenden Glasrohr erhitzt werden. V. MEYER u. KRAUSE. Läßt sich im Wasserstoffstrom destillieren, ohne Veränderung zu erfahren. MUIR (*J. Chem. Soc.* 39,

(1881) 33). Ist in Ae. l., NICKLÈS, sowie in geringer Menge in erwärmtem $AsBr_3$ mit brauner Farbe. RETGERS (*Z. physik. Chem.* **11**, (1893) 340). Sublimiert beim Erhitzen an der Luft beinahe ganz unzersetzt unter Hinterlassung von wenig BiOBr (s. unten), V. THOMAS (*Compt. rend.* **122**, (1896) 1060), des Oxybromides $Bi_8O_{15}Br_6$ (s. unten), MUIR. Zieht Feuchtigkeit aus der Luft an und wird durch mehr W. unter Abscheidung von BiOBr zersetzt. SERULLAS, MUIR. — Einw. von PH_3 s. S. 1006. — Beim Erhitzen mit S bilden sich nur geringe Mengen eines Wismutsulfobromids. MUIR (*J. Chem. Soc.* **39**, (1881) 35). Verändert sich nicht beim Erhitzen in einem Strom von SO_2. MUIR. H_2S verwandelt bei gewöhnlicher Temperatur und bei mäßiger Hitze in BiSBr (s. unten), bei starkem Erhitzen in Bi_2S_3. MUIR u. EAGLES. HNO_3 löst unter Zers. WEBER. Wird von NO_2 schon bei gewöhnlicher Temperatur in BiOBr übergeführt. V. THOMAS. — Br ber. 53.34 %; gef. 54.10 und 53.81 %. MUIR (*J. Chem. Soc.* **29**, (1876) 145).

c) *Verbindungen des Wismuttribromids.* α) *Mit Bromwasserstoff.* — Vgl. unter C).

β) *Mit Ammoniak.* Siehe unten. S. 998.

γ) *Mit den Bromiden und Chloriden der Alkalimetalle und des Ammoniums.* — Es existieren Doppelsalze mit dem molekularen Verhältnis von $BiBr_3$ zu Metallbromid = 1 : 1, 1 : 2, 2 : 5, 1 : 3. Sie bilden blaßgelbe bis gelbe Kristalle und werden von W. zersetzt.

δ) *Mit Aether.* — Es gibt eine kristallinische Verb. NICKLÈS (*Compt. rend.* **52**, 396; *J. Pharm.* [3] **39**, 247; *J. prakt. Chem.* **83**, (1861) 259).

C. $2HBr,BiBr_3,4H_2O$. — Man löst $BiBr_3$ bis zur Sättigung in konz. HBr auf und kühlt auf —10° ab. — Gelbe, schillernde, äußerst zerfließliche und zersetzliche Nadeln, die an der Luft sogleich HBr verlieren. ALOY u. FRÉBAULT (*Bull. soc. chim.* [3] **35**, (1906) 396; *C.-B.* **1906**, II, 305).

	Berechnet für $2HBr,BiBr_3,4H_2O$.	ALOY u. FRÉBAULT. Gefunden.	
Bi	30.51	31.22	31.46
Br	58.6	57.80	57.62

II. Wismut, Brom und Sauerstoff. A. *Wismutoxybromide.* a) BiOBr. — 1. Man fügt zu einer Lsg. von $BiBr_3$ in HBr oder zu festem $BiBr_3$ Wasser. P. MUIR (*J. Chem. Soc.* **29**, 1876) 145). Wahrscheinlich bildet es sich auch beim Erhitzen von Bi_2O_3 mit $BiBr_3$. MUIR (*J. Chem. Soc.* **31**, (1877) 27). — 2. Man löst 3 g Bi_2O_3 in 50 ccm HBr, D. 1.38, erhitzt zum Sieden, setzt 1500 bis 1600 ccm sd. W. hinzu und erhitzt, bis sich der Nd. wieder völlig gelöst hat. Beim Erkalten der Fl. bildet sich eine kleine Menge gut kristallisiertes BiOBr. Es wird zuerst mit HBr-haltigem, dann mit reinem W. gewaschen. DE SCHULTEN (*Bull. soc. chim.* [3] **23**, (1900) 157; *C.-B.* **1900**, I, 755). — Nach 1) schneeweißes, amorphes Pulver. D. 6.7 annähernd bei 20°. MUIR (*J. Chem. Soc.* **39**, (1881) 37). Nach 2) quadratische, farblose, durchsichtige Kristalle von der Form des BiOCl. $D.^{15}$ 8.082; das Mol.-Vol. beträgt folglich 37.7. DE SCHULTEN. Kann ohne Zers. bis auf Rotglut erhitzt werden, MUIR; schmilzt bei lebhafter Rotglut, während $BiBr_3$ verdampft. DE SCHULTEN. Zeigt beim Erhitzen die analogen Erscheinungen wie BiOCl (s. S. 991); sublimiert und zwar anscheinend leichter als BiOCl. Wird am Lichte dunkler und zwar im geschlossenen Gefäß schneller als im offenen. W. HERZ (*Z. anorg. Chem.* **36**, (1903) 346; *C.-B.* **1903**, II, 867). — Ist unl. in W., l. in mäßig verd. HBr. MUIR. Wird durch KOH zersetzt nach: $BiOBr + KOH \rightleftharpoons BiO.OH + KBr$. W. HERZ u. MUHS (*Z. anorg. Chem.* **39**, (1904) 115; *C.-B.* **1904**, I, 1061). — Bei Erhitzen in einem Strom von NH_3 wird ein Teil des BiOBr zu Bi reduziert, während Wismutbromid-Ammoniak (s. unten) in geringer Menge sublimiert. P. MUIR.

	Berechnet von DE SCHULTEN.	DE SCHULTEN.	MUIR.
Bi	68.48	68.43	68.94
Br	26.26	26.24	26.36
O	5.26		
BiOBr	100.00		

b) $Bi_{11}O_{12}Br_7$. — Bildet sich beim Erhitzen von Bi_2O_3 oder Bi_2O_5 im Br-Dampf neben wenig $BiBr_3$. — Weißes, amorphes, an der Luft unveränderliches Pulver. Färbt sich beim Erhitzen vorübergehend dunkel. Ist unl. in k. und h. W., l. in HCl und HNO_3. MUIR (*J. Chem. Soc.* **31**, (1877) 26; **39**, (1881) 32).

		MUIR.		
Bi	75.05	75.80	75.04	
Br	18.19	17.32	17.84	18.35
O	6.76			
$Bi_{11}O_{12}Br_7$	100.00			

c) $Bi_8O_{15}Br_6$? — 1. Bleibt bei der Sublimation von $BiBr_3$ bei Luftzutritt zurück. MUIR (*J. Chem. Soc.* **30**, (1876) 12). Nach V. THOMAS (s. oben S. 997) bildet sich hierbei BiOBr. — 2. Bildet sich bei der Einw. der beim Erhitzen von Stärke mit HNO_3 entstehenden Dämpfe auf zum Schmelzen erhitztes $BiBr_3$. MUIR (*J. Chem. Soc* **32**, (1877) 137). V. THOMAS beobachtete bei der Einw. von NO_2 auf $BiBr_3$ die Entstehung von BiOBr. — Graugelbes kristallinisches Pulver. Wird beim Glühen im H-Strome zu Metall reduziert. Beim Erhitzen mit Kohle verwandelt es sich in $BiBr_3$. Ist l. in W. und wird davon nicht angegriffen. Löst sich in konz. Mineralsäuren, weniger gut in verd. HNO_3. Beim Erhitzen im NH_3-Strom bilden sich neben einem graugrünen Sublimat von Wismutbromid-Ammoniak, $2BiBr_3,5NH_3$ (vgl. S. 999), Kügelchen von metallischem Bi. MUIR.

		MUIR. Nach 1).					Nach 2).
Bi	70	70.51	70.50	70.19			70.43
Br	20				20.38	20.20	20.68
C	10						
$Bi_8O_{15}Br_6$	100						

B. *Wismutbromat.* — Bei längerer Einw. von $HBrO_3$ in wss. Lsg. auf $Bi(OH)_3$ bilden sich ein unl. basisches und ein l. saures Salz. — Das erstere ist wahrscheinlich Bismutylbromat, $(BiO)BrO_3$, vermischt mit etwas BiO.OH. Gef. $Bi_2O_3 : Br_2O_5 : H_2O = 1 : 0.64 : 2.1$. — Weißes, amorphes Pulver, welches zwischen 150° und 200° das W. verliert und bei stärkerem Erhitzen sich mit Heftigkeit zersetzt, während gelbes Wismutoxybromid zurückbleibt. — Verdampft man die Lsg., welche das saure Salz enthält, so verflüchtigen sich schließlich Br und O und es bleibt in geringer Menge ein an der Luft zerfließliches Salz zurück. RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, (1842) 76).

III. Wismut, Brom und Stickstoff. A. BiN_2Br? — Bildung s. unten unter B). — Aschgrauer, metallglänzender, kristallinischer Körper. Schmilzt nicht in der Rotglühhitze und verflüchtigt sich auch nicht dabei. Ist nicht hygroskopisch und wird von W. nicht zersetzt. Gibt beim Kochen mit NaOH, welche nicht einzuwirken scheint, kein NH_3, wohl aber beim Erhitzen mit Natronkalk. — Gef. 65.89 und 66.84 % Bi, 25.36 % Br; ber. für BiN_2Br 65.81 % Bi, 25.30 % Br. — MUIR (*J. Chem. Soc.* 29, (1876) 147; **30**, (1876) 14).

B. *Wismuttribromid-Ammoniake.* — Erwärmt man $BiBr_3$ mäßig in einem Strom von trockenem NH_3, so schmilzt es nach und nach und färbt sich gleichzeitig dunkler, dann tritt eine heftige Rk. ein (auch bei Entfernung der Flamme) und es verflüchtigen sich gelblichweiße Dämpfe, welche sich an den kälteren Stellen des Glasrohres als gelbliches Pulver von $BiBr_3,3NH_3$, vgl. unter c), ansetzen. Erhitzt man den Rückstand stärker, so treten dunkelrote Dämpfe auf, welche sich zu einer ebenso gefärbten Fl. verdichten; diese erstarrt beim Erkalten zu olivengrünem $BiBr_3,2NH_3$, vgl. unter a). Setzt man das Erhitzen des Rückstandes fort, bis keine Dämpfe mehr entweichen, so wird er fest und verändert sich nicht mehr bei Steigerung der Temperatur bis zur Rotglut; er besteht dann aus $2BiBr_3,5NH_3$, vgl. b). Die Ausbeute an dem letzteren Körper ist übrigens sehr klein. MUIR (*J. Chem. Soc.* **29**, (1876) 147).

a) $BiBr_3,2NH_3$. — Olivengrüne, harte, spröde M. Zerfließt an der Luft und wird von W. zersetzt. Aus der chlorwasserstoffsauren Lsg. scheidet sich $2NH_4Cl,BiBr_3,3H_2O$ (s. u.) aus. — Gef. 45.47 % Bi, 47.78 % Br; ber. 43.39 % Bi, 49.59 % Br. Der Körper ist schwer rein zu erhalten. MUIR.

b) $2BiBr_3,5NH_3$. — Entsteht beim Erhitzen des Oxybromides $Bi_8O_{15}Br_6$ (s. S. 998) und vermutlich auch des Oxybromides BiOBr im NH_3-Strom. — Graugrünes Sublimat. Zerfällt beim Erhitzen an der Luft unter Verflüchtigung von $BiBr_3$ und Hinterlassung eines Oxybromids (vermutlich $Bi_{11}O_{18}Br_7$, s. S. 998). Wird von W. nicht zersetzt. Ist ll. in verd. Säuren. Die Lsg. in HCl liefert $5NH_4Cl,2BiBr_3,H_2O$ (s. S. 1000). MUIR (*J. Chem. Soc.* 31, (1877) 27).

		MUIR.	
Bi	42.68	43.00	44.32
Br	48.79	47.56	
NH_3	8.53	8.06	7.22
$2BiBr_3,5NH_3$	100.00		

c) $BiBr_3,3NH_3$. — Bildung, vgl. unter B). Strohgelbes, amorphes, lockeres Pulver. Zieht Feuchtigkeit aus der Luft an und wird von W. sogleich unter Abscheidung eines weißen Körpers, vermutlich eines Oxybromids zersetzt. Die Lsg. in HCl liefert über Schwefelsäure $3NH_4Cl,BiBr_3,H_2O$. — Gef. 44.19 % Bi, 46.43 % Br; ber. 41.91 % Bi, 47.91 % Br. Der Körper ist schwer vollständig von a) zu befreien. MUIR.

C. *Ammoniumwismuttribromide.* a) $NH_4Br,BiBr_3,H_2O$. — Bildet sich bei der Einw. von Br auf Bi in A. bei Ggw. von NH_4Br. — Gelbe, nadelförmige Kristalle, vermutlich des rhombischen Systems. Wird von W. zersetzt. Löst sich in Alkohol. — Analysen fehlen. — NICKLÈS (*Compt. rend.* 51, (1860) 1097).

b) $2NH_4Br,BiBr_3,2^1/_2H_2O$. — Man erhitzt $BiBr_3$ und NH_4Br mit A. unter Zusatz von wenig Ammoniumacetat im geschlossenen Rohr. — Grünlichgelbe, durchsichtige Kristalle des rhombischen Systems. Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.686 : 1 : 1.758. Beobachtete Formen: e {001}, o {111}, b {010}, q {011}. (111) : (1̄11) = *65°10′; (111) : (11̄1) = *35°40′; (111) : (1̄1̄1) = 103°26′; (011) : (001) = 60°22′. NICKLÈS (*J. Pharm. Chim.* 39, (1861) 118). GROTH, (*Chem. Kryst.* 1906, I, 431). Ist isomorph mit dem entsprechenden Chlorid (s. S. 993) und dem Kaliumchloriddoppelsalz. NICKLÈS, RAMMELSBERG. Verliert bei 100° das Kristallwasser vollständig. Erleidet bei stärkerem Erhitzen Dissoziation. Wird von W. unter Abscheidung von BiOBr zersetzt. NICKLÈS.

		Berechnet von WEINLAND.	NICKLÈS.
$2NH_4$	36.14	5.25	5.59
Bi	208.0	30.19	30.88
5Br	399.80	58.03	58.18
$2.5H_2O$	45.0175	6.53	5.34
$2NH_4Br,BiBr_3,2.5H_2O$	689.0	100.00	99.99

D. *Ammoniumwismutchlorobromide.* a) $2NH_4Br,Bi(Br,Cl)_3,2^1/_2H_2O$. — Ein dem unter C, b) angeführten analoges Doppelsalz mit teilweiser isomorpher Vertretung des Br durch Cl bildet sich bei der Einw. von Br auf Bi in einer gesättigten Lsg. von NH_4Cl. — Dichromatische, zerfließliche Kristalle. Verliert bei 100° etwas weniger als die Hälfte seines Kristallwassers. Wird von W. unter Abscheidung von BiOBr und BiOCl zersetzt. — Gef. 36.76 bis 37.35 % Bi, 8.0 % NH_4, wonach sich Bi : NH_4 = 1 : 2.48 verhält. NICKLÈS (*J. Pharm.* [3] 40, (1861) 191).

b) *Ammoniumchlorid-Wismuttribromid.* α) $2NH_4Cl,BiBr_3,3H_2O$. — Bildung s. unter B, a). — Gelbe Kristalle. MUIR (*J. Chem. Soc.* 29, (1876) 148).

	Berechnet.	MUIR. Gefunden.
Br	39.28	38.16
Cl	11.62	12.67
H_2O	8.84	9.34

β) $5NH_4Cl,2BiBr_3,H_2O$. — Bildung s. unter B, b). — Große, blaßgelbe, tafelförmige Kristalle. Wird von W. unter Abscheidung von Oxybromid und Oxychlorid zersetzt. Muir (*J. Chem. Soc.* **31**, (1877) 27).

	Berechnet.	Muir. Gefunden.
Bi	35.43	35.82
Br	40.49	40.19
Cl	14.97	15.19

γ) $3NH_4Cl,BiBr_3$, *wasserfrei oder mit 1 Mol.* H_2O. — 1. Aus der Lsg. von $BiBr_3,3NH_3$ in HCl (s. S. 999). Muir. — 2. Scheidet sich aus einer Lsg. von je 1 Mol. $BiCl_3$ und NH_4Br oder von je 1 Mol. $BiBr_3$ und NH_4Cl aus. So dargestellt ist es wasserfrei. — Analysen sind nicht angegeben. E. Field (*Chem. N.* **67**, (1893) 157). — Nach 1) blaßgelbe, tafelförmige zerfließliche Kristalle. Wird von W. sogleich zersetzt. Muir (*J. Chem. Soc.* **29**, (1876) 148).

	Berechnet.	Muir. Gefunden.
Br	38.19	37.12
Cl	16.94	15.29
H_2O	2.87	2.64

IV. Wismutsulfobromid. BiSBr. — 1. Bildet sich bei der Einw. von Br-Dampf auf Bi_2S_3 bei einer schwache Rotglut nicht übersteigenden Temperatur. Die Rk. beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Bei starker Rotglut entsteht $BiBr_3$. — 2. Bei der Einw. von H_2S auf $BiBr_3$ bei gewöhnlicher Temperatur und bei sehr schwache Rotglut nicht überschreitenden Temperaturen. Bei stärkerem Erhitzen bildet sich Bi_2S_3. — Man wäscht den Körper mit verd. HCl. — Graurotes, kristallinisches Pulver. Geht beim Erhitzen im H_2S in Bi_2S_3 über. Muir u. Eagles (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 90).

		Berechnet von Weinland.	Muir und Eagles. Nach 1).	Nach 2).
Bi	208.0	64.99	64.51	64.84
S	32.06	10.02		9.45
Br	79.96	24.99		26.05
BiSBr	320.0	100.00		100.34

Wismut und Jod.

I. Wismutjodide. A. *Wismutdijodid?* — BiJ_3 nimmt beim Schmelzen leicht Bi auf, ohne daß es nach dem Abkühlen eine andere Struktur zeigt. Beim Behandeln der Schmelze mit HCl bleibt das Bi als feines schwarzes Pulver zurück. Schmilzt man das Jodid mit überschüssigem Bi, so trennt sich ein Teil von diesem beim Erkalten vom Jodid und bildet in der erstarrten M. einen Regulus; das darüber befindliche Jodid enthält 52.0 bis 55.8 % Bi, während sich für BiJ_2, nur 45.05 % Bi berechnen. Es ist unentschieden, ob sich hierbei intermediär BiJ_2 bildet. Eine Farbenänderung, welche beim Schmelzen von $BiCl_3$ und $BiBr_3$ mit Bi eintritt, ist nicht zu beobachten. R. Weber (*Pogg.* **107**, (1859) 601).

B. BiJ_3. *Wismuttrijodid.* a) *Darstellung.* — 1. Beim Erhitzen eines Gemenges beider Elemente in einer Atmosphäre von H oder CO_2, wobei die Vereinigung sich meist durch eine schwache Sprüherscheinung zu erkennen gibt, Heintz (*Pogg.* **63**, (1844) 75), Muir, Hoffmeister u. Robbs (*J. Chem. Soc.* **39**, (1881) 33), R. Schneider (*J. prakt. Chem.* [2] **50**, (1894) 463), oder beim Eintragen von J in stark erhitztes Wismut, Weber (*Pogg.* **107**, (1859) 600), oder beim Erhitzen von Bi in J-Dampf. Nicklès (*Compt. rend.* **50**, 872; *J. B.* **1860**, 170; *J. Pharm.* [3] **41**, (1860) 148). Vermutlich hat Berthemot (*J. Pharm.* **14**, 616) das Jodid zuerst auf diese Art dargestellt, doch läßt sich das nicht sicher feststellen, da er den in „metallglänzenden Blättchen" sublimierenden Körper nicht analysierte. — Darst. erhitzt man ein inniges Gemenge von 1 T. Bi mit 1.83 T. J

in einem mit CO_2 gefüllten Kolben bis zur Vereinigung (dem Auftreten der Sprüherscheinung) und reinigt das Jodid durch Sublimation in einer Glasröhre in einem langsamen Strom von H. Man erhält auf diese Weise auch aus weniger reinem Bi ein reines Prod., da die Jodide der verunreinigenden Elemente teils flüchtiger, teils weniger flüchtig als das BiJ_3 sind. SCHNEIDER. — 2. Bei der Fällung eines Bi-Salzes mit KJ; man bringt das erstere mit Essigsäure in Lsg. RAMMELSBERG (*Pogg.* **48**, (1839) 166). Nach ARPPE (*Pogg.* **64**, (1845) 248) ist das aus salpetersaurer Lsg. gefällte Jodid mit Wismutnitrat, nach MUIR u. S. GOTT (*J. Chem. Soc.* **53**, 137; *J. B.* **1888**, 640) mit J verunreinigt. Man erhält es rein durch Fällung seiner Lsg. in konz. HJ mit wenig k. Wasser. ARPPE, MUIR u. GOTT. — Verd. Lsgg. von Bi-Salzen werden durch KJ gelb gefärbt; diese Rk. tritt in schwefelsaurer Lsg. noch bei einer Verdünnung von 1:1000000 ein. F. STONE (*J. Soc. Chem. Ind.* **6**, 416; *C.-B.* **1887**, 1002). Vgl. TRESH (*Pharm. J.* [3] **10**, 641; *J. B.* **1880**, 1191). Enthält eine Lsg. eines Pb-Salzes eine geringe Menge Bi, so fällt KJ einen orange- bis tiefroten Nd. je nach der Menge des vorhandenen Bi; reine Pb-Lsgg. werden citronengelb gefällt. FIELD (*Chem. N.* **36**, (1877) 261). — 3. Bei der Einw. von konz. HJ auf Bi_2O_3 bei gewöhnlicher Temperatur, MUIR (*J. Chem. Soc.* **39**, (1881) 36), auf BiOCl nach: $3BiOCl + 6HJ = 2BiJ_3 + BiCl_3 + 3H_2O$, RAMMELSBERG, MUIR, und bei derjenigen von HCl auf BiOJ nach $4BiOJ + 9HCl = BiJ_3 + 3BiCl_3 + HJ + 4H_2O$, MUIR (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 201). — 4. Sublimiert beim Erhitzen einer Mischung von Bi_2S_3 mit J, während das Sulfojodid, BiSJ, im Rückstand bleibt. R. SCHNEIDER (*Pogg.* **99**, (1856) 470), MUIR u. EAGLES (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 90). — 5. Bildet sich bei der Einw. von C_2H_5J auf $BiCl_3$ neben C_2H_5Cl. V. AUGER (*Compt. rend.* **139**, (1904) 671; *C.-B.* **1904**, II, 1598). — 6. Man sättigt eine mit HCl gesättigte Lsg. von $SnCl_2$ in HCl (BETTENDORFF's Reagens) mit J und fügt eine Lsg. von Bi_2O_3 oder BiOCl in HCl hinzu. Je nach der Konzentration der Lsgg. erhält man sehr große bis sehr kleine sehr reine Kristalle von BiJ_3. Sie werden auf Thon abgesaugt, im Vakuum über $CaCl_2$ getrocknet und dann im evakuierten Glasrohr vorsichtig unter der Schmelztemperatur erhitzt, wobei die Verunreinigungen entweichen und reines Jodid zurückbleibt, das nun noch zweimal im CO_2-H-Strome sublimiert wird. L. BIRCKENBACH (*Ber.* **40**, (1907) 1404).

Nach BIRCKENBACH ist nur das nach 6) dargestellte BiJ_3 völlig rein; auf trockenem Wege, nach 1), dargestellt enthält es immer metallisches Bi eingeschlossen, welches bei der Sublimation die Dissoziation des BiJ_3 katalytisch zu veranlassen scheint. Auf nassem Wege, nach 2) oder 3), gewonnen, ist das Jodid niemals frei von Oxyjodid und die Sublimation liefert kein einheitliches Produkt.

b) *Eigenschaften.* — Durch Sublimation erhalten, sechsseitige, wahrscheinlich hexagonale und mit SbJ_3 (s. S. 762) isomorphe, NICKLÈS, SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* **79**, (1860) 421), dünne, stark metallglänzende Blättchen von bis zu 1 cm Durchmesser. Die Farbe wird von HEINTZ als dunkelgrün, von NICKLÈS als schwarz, von SCHNEIDER als schwarzgrau mit einem Stich ins Braune angegeben; das Pulver ist dunkelbraun. SCHNEIDER. Nach WEBER bildet das Sublimat eine glänzend schwarze, abfärbende M. von blättrig-kristallinischem Gefüge. Nach 6) metallisch glänzende, schwarzgraue, regelmäßig sechsseitig begrenzte, gedrungen prismatische Kristalle des hexagonalen Systems von tonnenförmiger Struktur, oder metallglänzende Aggregate ähnlich den sog. Eisenrosen des Hämatits. LENCK (*Ber.* **40**, (1907) 1405). Aus Methylenjodid kristallisiert, undurchsichtige, lebhaft metallglänzende, sehr scharfe, hexagonale Täfelchen, an den dünnsten Stellen dunkel-braunviolett durchscheinend. RETGERS (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 345). Nach 2) und 3) braunes, kristallinisches Pulver, RAMMELSBERG, MUIR, welches bei der Sublimation in die blättrige Form übergeht. WEBER. $D.^{10}$ des sublimierten: 5.65, BÖDEKER (1860), $D.^{16}$

5.92, D.[17.5] 5.88, CLARKE (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **14**, 281; *J. B.* **1877**, 43). D.[20] des gefällten: 5.64, MUIR. Schmilzt unter 439 °. CARNELLEY u. WILLIAMS (*J. Chem. Soc.* **37**, 125; *J. B.* **1880**, 37). Verflüchtigt sich bei stärkerem Erhitzen unter B. eines rotbraunen Dampfes. HEINTZ, SCHNEIDER. Ist luftbeständig und nicht hygroskopisch. HEINTZ, SCHNEIDER. — Löst sich in abs. A. und zwar werden von 100 T. bei 20° etwa 3.5 T. gelöst. MUIR u. GOTT; ist wl. in Methylenjodid; 100 T. lösen bei 12° 0.15 T. mit weinroter Farbe, bei höherer Temperatur nimmt die Löslichkeit nur wenig zu; löst sich etwas leichter in erwärmtem $AsBr_3$ mit dunkelroter Farbe. RETGERS (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 345; *Z. physik. Chem.* **11**, (1893) 340). Unl. in CS_2, A., Ae., Amylalkohol; enthalten diese $AsBr_3$, so findet Lsg. statt. NICKLÈS. Ist l. in Bzl., Toluol, Xylol. RETGERS. — Verflüchtigt sich beim Erhitzen an der Luft größtenteils unzersetzt; ein kleiner Teil nimmt O auf und verwandelt sich unter Verlust von J in Oxyjodid, welches im Rückstand bleibt. SCHNEIDER, NICKLÈS. Der nicht flüchtige Rückstand ist Bi_2O_3. V. THOMAS (*Compt. rend.* **123**, (1896) 1060). — Läßt sich unzersetzt im H- oder CO_2-Strom sublimieren. HEINTZ, SCHNEIDER, WEBER, MUIR. — Das sublimierte BiJ_3 wird von k. W. kaum angegriffen, SCHNEIDER, MUIR, das gefällte etwas mehr, MUIR (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 200); h. W. verwandelt in Oxyjodid BiOJ. HEINTZ, ARPPE, SCHNEIDER. — Beim Erhitzen mit S geht es nicht, wie $BiCl_3$ und $BiBr_3$ in Sulfojodid über, sondern beide sublimieren getrennt. Wird von H_2S auch bei starkem Erhitzen nicht verändert. MUIR u. EAGLES. — HCl löst mit brauner Farbe und ohne bemerkbare Zers. — HNO_3 zerstört unter Jodabscheidung. HEINTZ, SCHNEIDER. Beim Erhitzen in den bei der Einw. von HNO_3 auf Stärke entstehenden Dämpfen wird es in geringem Maße in Oxyjodid verwandelt (vgl. „Wismuttrichlorid und -tribromid"). MUIR. Wird von NO_2 schon bei gewöhnlicher Temperatur in Bi_2O_3 verwandelt; dabei bildet sich kein Oxyjodid. V. THOMAS. — Alkalimetallhydroxyde zersetzen schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung von Bi_2O_3 und Wismutjodat; ebenso wirken Alkalimetallkarbonate, nur langsamer. — Alkalimetallsulfide führen rasch in Bi_2S_3 über. — Wird durch Erhitzen mit überschüssigem HgO in Bi_2O_3, mit überschüssigem HgS in Bi_2S_3 verwandelt. SCHNEIDER.

		Berechnet von WEINLAND.	RAMMELSBERG. Nach 2).	HEINTZ. Nach 1).	
Bi	208.0	35.34	36.02 bis 37.10	36.00	36.55
3J	380.59	64.66		63.13	63.94
BiJ_3	588.6	100.00		99.13	100.49

	ARPPE. Nach 2).	SCHNEIDER. Nach 4).	MUIR. Nach 1).	BIRCKENBACH (nach 6).
Bi	36.37	35.68	35.44	35.29 bis 35.35
3J	63.78	64.56		64.60 bis 64.67
BiJ_3	100.15	100.24		

Das Mol.-Gew. entspricht in einer Fenchonlsg. der Formel BiJ_3. RIMINI u. OLIVARI (*Atti dei Linc.* [5] **16**, I, 665; *C.-B.* **1907**, II, 241).

c) *Verbindungen des Wismuttrijodids.* α) *Mit Jodwasserstoff.* — Vgl. unter C).

β) *Mit Metalljodiden.* — Es existieren kristallinische Doppelsalze, in welchen BiJ_3 und Metalljodid in den molekularen Verhältnissen 2:1, 1:1, 2:3, 1:2, 1:3, 1:4 stehen. Man kennt solche von den Jodiden der Alkali- und Erdalkalimetalle und vom AlJ_3. Man erhält sie wie die Antimontrijodiddoppelsalze (s. S. 765). Sie bilden meist rote bis dunkelrotbraune Kristalle. W. zersetzt sämtliche Verbb. unter Abscheidung von BiOJ. Einige sind in Essigsäureäthylester löslich.

γ) *Mit jodwasserstoffsauren Aminen, Alkaloiden, mit den Jodiden der quaternären Ammoniumbasen und der Sulfoniumbasen.* — Vgl. DRAGENDORFF

(1866), S. M. Jörgensen (1869), K. Kraut (*Ann.* **210**, (1881) 310), Ley (*Ann.* **278**, (1894) 57), Delépine (*Bull. soc. chim.* [3] **13**, (1895) 351), A. B. Prescott (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 96; *C.-B.* **1898**, I, 741).

C. $HJ,BiJ_3,4H_2O$. — Scheidet sich beim Verdunsten einer Lsg. von BiJ_3 in konz. HJ über H_2SO_4 in rhombischen Pyramiden aus. Die Verb. raucht an trockener Luft. W. zersetzt unter Abscheidung von BiOJ. Löst sich in KJ-Lsg. Arppe (*Pogg.* **64**, (1845) 250).

		Berechnet von Weinland.	Arppe.
Bi	208.0	26.37	27.60
4J	507.46	64.36	63.76
H	1.0075	0.13	
$4H_2O$	72.03	9.14	9.65
$HJ,BiJ_3,4H_2O$	788.5	100.00	

II. Wismut, Jod und Sauerstoff. A. *Wismutoxyjodid.* BiOJ. — 1. Bleibt bei anhaltendem Kochen von BiJ_3 mit W. zurück. S. oben S. 1002. Berthemot erhielt durch Behandlung des von ihm, wie oben (s. S. 1000) angegeben, dargestellten Körpers, der vermutlich BiJ_3 war, mit W. ein kastanienbraunes Pulver. — 2. Man gießt eine Lsg. von BiJ_3 in HJ in h. Wasser. P. Muir (*J. Chem. Soc.* **41**, (1882) 4). Vgl. S. 1001. Man löst 0.250 g Bi_2O_3 in 40 ccm HJ, D. 1.2, verdünnt die Lsg. mit 6 l k. W. und erhitzt die Fl. auf dem Wasserbade. In dem Maße, als sie sich erwärmt, scheiden sich schöne Kristalle von BiOJ aus. Sie werden mit reinem W. gewaschen. Man muß einen großen Ueberschuß von HJ anwenden, um die B. der schwarzen Kristalle von BiJ_3 zu verhüten. de Schulten (*Bull. soc. chim.* [3] **23**, (1900) 156; *C.-B.* **1900**, I, 755). — 3. Bildet sich bei längerem Erhitzen von BiJ_3 in einem lose bedeckten Tiegel; nach dem Erkalten findet man oben eine Schicht von unverändertem BiJ_3, dann eine solche des Oxyjodids von kupferroter Farbe und unten Bi_2O_3. R. Schneider (*Ber. Berl. Akad.* **1860**; *J. prakt. Chem.* **79**, (1860) 424).

Das in der Medizin verwendete *Bismutum oxyjodatum* stellt je nach der Bereitungsart — Fällung einer verd. Wismutnitratlsg. mit KJ bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Wärme oder unter Zusatz von Essigsäure, bzw. Einw. von KJ auf basisches Wismutnitrat — mehr oder weniger reines BiOJ dar. Vgl. Ch. Astre (*J. Pharm.* [5] **22**, 195; *C.-B.* **1890**, II, 671), B. Fischer (*Neuere Arzneimittel*, 5. Aufl. S. 25), Fletscher u. Cooper (*Pharm. J.* [3] **13**, 250; *J. B.* **1882**, 340), Ch. Greene (*Am. J. Pharm.* **1889**; *C.-B.* **1889**, II, 99), G. Greuel (*Arch. Pharm.* [3] **25**, (1887) 437), Jaillet (*Répert. de Pharm.* **9**, 272; *Arch. Pharm.* [3] **19**, (1881) 395), O. Kaspar (*Schweiz. Wchsch. f. Pharm.* **25**, 213 u. 257; auch in Fischer, *Neuere Arzneimittel*, 5. Aufl.), C. Mayr, F. Moerk, S. Reynolds (*Am. J. Pharm.* **1887**, *Arch. Pharm.* [3] **25**, 416 u. 592).

Auf nassem Wege dargestellt ziegelrotes, schweres Pulver, Heintz, Arppe; u. Mk. kubische Kriställchen. B. Fischer. Nach 2) schön kupferfarbene, quadratische, durchsichtige Kristalle von der Form der BiOCl-Kristalle; D. 7.922, Molekularvolum: 44.4. de Schulten. Nach 3) glänzende, kupferrote, rhombische Blättchen. Schneider. Schmilzt bei Rotglut unter Zers. de Schulten. Ist luftbeständig. Läßt sich bei Luftabschluß teilweise unzersetzt sublimieren. Verwandelt sich bei starkem Erhitzen an der Luft unter Jodverlust in Bi_2O_3, Schneider; durch Glühen läßt sich nicht sämtliches J vertreiben. Arppe. W. wirkt auch beim Kochen sehr wenig ein. Arppe, Schneider. Verd. Mineralsäuren verwandeln beim Erwärmen in BiJ_3. Muir (s. oben S. 1001), Fischer. Konz. HCl löst mit gelber Farbe, konz. H_2SO_4 und HNO_3 zersetzen unter Jodabscheidung, Schneider, Fischer. Essigsäure ist ohne Einw. Fischer. Wird von Zn und Fe bei anhaltendem Kochen mit W. zersetzt. Berthemot. Verd. Lsgg. von Alkalimetallhydroxyden und -karbonaten, Kalk- und Barytwasser wirken auch in der Hitze nur wenig ein. Berthemot, Arppe, Schneider, Fischer; konz. KOH zersetzt [illegible]-scheidung von Bi_2O_3, Berthemot, Fischer; die

Weise ist unvollständig. HEINTZ. Eine Lsg. von KCl ist ohne Einw. auf BiOJ. MUIR (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 201). Wird durch die Behandlung mit einem Gemisch von KOH und $(NH_4)_2S$ vollkommen in Bi_2S_3 übergeführt. SCHNEIDER.

	Ber. von DE SCHULTEN.	DE SCHULTEN. Nach 2).	ARPPE. Nach 1).
Bi	59.34	59.44	60.01
J	36.11	35.76	35.37
O	4.55		4.61
BiOJ	100.00		99.99

B. *Wismutjodat.* $Bi(JO_3)_3$. — HJO_3 und KJO_3 erzeugen in Wismutnitratlsgg. einen weißen, in W. unl. Nd. PLEISCHL (*Schw. N. R.* **15**, 1; *Berz. J. B.* **1827**, 87). — Beim Versetzen einer Lsg. von Wismutacetat — dargestellt durch Auflösen von $Bi(NO_3)_3$ in möglichst wenig HNO_3, Uebersättigen mit Na_2CO_3 und Zusatz von Essigsäure bis zur Lsg. — mit HJO_3 wird das normale Salz, $Bi(JO_3)_3$, niedergeschlagen. — Weißes, in W. und in Essigsäure unl. Pulver. — Analysen sind nicht angeführt. BUISSON u. FERRAY (*Monit. scient.* **1873**, 900; *Z. anal. Chem.* **13**, (1874) 61). — Fällt man eine Wismutnitratlsg. durch W. und versetzt die vom basischen Nitrat abfiltrierte Fl. mit $NaJO_3$, so erhält man einen weißen Nd., der bei 100° getrocknet wasserfrei und in W. sowie in HNO_3 wl. ist. Er verliert beim Erhitzen in einer Retorte O und J unter Hinterlassung von 39.65% geschmolzenen Rückstands; dieser stellt das Oxyjodid $Bi_4O_5J_2$ vor. RAMMELSBERG (*Pogg.* **44**, (1838) 568).

III. Wismut, Jod und Stickstoff. A. *Wismuttrijodid-Ammoniak.* $BiJ_3,3NH_3$. — BiJ_3 nimmt beim Erwärmen in einem Strom von trockenem NH_3 etwa 3 Mol. davon auf unter Uebergang in eine ziegelrote M., welcher W., ohne daß sie ihre Farbe verändert, NH_4J entzieht. RAMMELSBERG (*Pogg.* **48**, (1839) 168).

		Berechnet von WEINLAND.	RAMMELSBERG.
BiJ_3	588.6	92.0	91.32
$3NH_3$	51.19	8.00	8.68
$BiJ_3,3NH_3$	639.8	100.00	100.00

B. *Ammoniumwismuttrijodide.* a) NH_4J,BiJ_3,H_2O. — Scheidet sich aus der bei der Einw. von J auf Bi in einer konz. Lsg. von NH_4Cl entstehenden Fl. aus; das gleichzeitig gebildete Doppelchlorid bleibt in Lsg. — 2. Bildet sich bei der Einw. von J auf Bi in A. bei Ggw. von NH_4J. — Tiefschwarze, nadelförmige Kristalle vermutlich des rhombischen Systems. NICKLÈS (*Compt. rend.* **51**, 1097; *J. Pharm.* [3] **40**, (1861) 322). — Ueber ein analoges Doppelsalz, in welchem ein Teil des Bi durch Sb vertreten ist, vgl. bei Bi und Sb.

			NICKLÈS.	
NH_4	18	2.38	2.34	
Bi	210	27.65	27.71	
4J	508	67.37	66.66	
H_2O	18	2.38	2.29	2.52
NH_4J,BiJ_3,H_2O	754	99.78	99.00	

b) $4NH_4J,BiJ_3,3H_2O$. — Man sättigt eine erwärmte, konz. Lsg. von NH_4J mit BiJ_3 und läßt bei mittlerer Temperatur langsam verdunsten. — Große, dunkelrotbraune, rechtwinklige Prismen mit vierflächiger, auf die Kanten aufgesetzter Zuspitzung. Ist anscheinend isomorph mit dem entsprechenden Antimondoppelsalz (S. 767). Das Pulver ist zinnoberrot und wird beim Erwärmen schwarz. Das Salz ist hygroskopisch. Von W. wird es zersetzt. LINAU (*Pogg.* **111**, (1860) 242).

		Berechnet von Weinland.	Linau.
$4NH_4$	72.28	5.91	5.97
Bi	208.0	17.02	17.05
7J	888.05	72.65	72.44
$3H_2O$	54.022	4.42	4.70
$4NH_4J,BiJ_3,3H_2O$	1222.3	100.00	100.16

IV. Wismut, Jod und Schwefel. *Wismutsulfojodid.* BiSJ. — 1. Bildet sich beim Auflösen von Bi_2S_3 in schmelzendem BiJ_3. In der erkalteten Schmelze findet sich das Sulfojodid im überschüssigen Jodid eingelagert, es kann davon durch wiederholte Behandlung mit verd. HCl befreit werden. R. Schneider (*Pogg.* **110**, (1860) 147; *J. prakt. Chem.* **79**, (1860) 422). P. Muir u. E. Eagles (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 90). — 2. Der beim Erhitzen von Bi_2S_3 mit J, wobei sich BiJ_3 (s. S. 1001) verflüchtigt, zurückbleibende Rückstand besteht größtenteils aus BiSJ. Schneider. In schönen Kristallen erhält man das Sulfojodid, wenn man in einem Thontiegel J, S und Bi_2S_3 übereinanderschichtet und bedeckt längere Zeit erhitzt. Linau (*Pogg.* **110**, (1860) 148). — 3. Bei der Einw. von Thioessigsäure auf Kaliumwismutjodid nach: $BiJ_3 + CH_3COSH + H_2O = BiSJ + CH_3COOH + 2HJ$. N. Tarugi (*Gazz. chim. ital.* **27**, I, 316; *C.-B.* **1897**, I, 1090). — Kleine, stahlgraue, metallglänzende Nädelchen, ähnlich dem Wismutglanz, Schneider, bis zollange Nadeln, Linau. Zersetzt sich beim Erhitzen bei Luftabschluß bis zum Schmelzen unter Abgabe von BiJ_3, doch läßt sich aus dem Rückstand auch durch längeres Erhitzen nicht sämtliches J vertreiben. Schneider. Zerfällt beim Erhitzen sehr leicht in Bi_2S_3 und BiJ_3. Tarugi. W. und verd. Mineralsäuren sind auch beim Kochen ohne Einfluß. Konz. h. HCl zersetzt unter Entwicklung von H_2S, HNO_3 unter Abscheidung von J und S. KOH entzieht in der Wärme das J vollständig unter B. von Wismutoxysulfid; ähnlich wirkt NH_3, nur schwächer; auch beim Kochen mit ZnO und W. findet diese Rk. statt, aber langsam und unvollständig. Schneider.

		Berechnet von Weinland.	Schneider. Nach 1).	Muir u. Eagles. Nach 2).
Bi	208.0	56.69	56.9	
S	32.06	8.74	8.7	9.08
J	126.86	34.57	34.36	33.90
BiSJ	366.9	100.00	99.96	

Wismut und Phosphor.

A. *Wismutphosphid.* a) *Bildung.* — 1. Bi löst beim Schmelzen eine kleine Menge Phosphor. Pelletier, Marx (s. S. 945). — 2. Erhitzt man Wismutphosphat im H-Strom, so bleibt phosphorhaltiges Bi zurück; das vermutlich zunächst gebildete Wismutphosphid verliert bei der Hitze einen Teil seines Phosphors. Heintz. — 3. PH_3 fällt aus einer (möglichst neutralen) Lsg. von $Bi(NO_3)_3$ schwarzes Wismutphosphid. Berzelius, Landgrebe (*Schw.* **53**, (1828) 460). Da die HNO_3 den PH_3 zersetzt, erhält man auf diese Weise den Körper nur in geringer Menge. Landgrebe. — Leitet man PH_3 in eine möglichst wenig saure, wss. Lsg. von $BiCl_3$ — in einer Lsg. von 20 g Bi_2O_3 in 100 ccm HCl, D. 1.124, entsteht kein Nd. mehr, Kulisch (*Ann.* **231**, (1885) 349) —, so erhält man einen schwarzen Nd., der aber außer Bi und P noch Cl und O enthält. Cavazzi (*Gazz. chim. ital.* **14**, 219; *J. B.* **1884**, 441); Kulisch. Er enthält desto mehr Cl, je weniger chlorwasserstoffsauer die Lsg. war. Kulisch. — Cavazzi fand auf 210 T. Bi 24.1 T. P und 15.6 T. Cl, Kulisch in einer aus schwach saurer Lsg. gefällten Probe 79.11 % Bi, 8.47 % P und 4.51 % Cl. Wahrscheinlich Ja-

menge von Wismutphosphid, BiP, mit Wismutoxychlorid vor. KULISCH. — Der bei der Einw. von PH_3 auf trockenes $BiCl_3$ bei 100° unter Entw. von HCl entstehende schwarze Körper ist vermutlich reines Wismutphosphid. CAVAZZI. — Leitet man PH_3 in eine ätherische Lsg. von $BiBr_3$, so erhält man eine glänzend schwarze, hygroskopische M. von der Zus. PBi_2Br_7 oder wahrscheinlich $P(BiBr_3)_2HBr$, wonach der Körper ein Diwismutbromidphosphoniumbromid vorstellen würde. Er läßt sich im CO_2-Strom ohne Veränderung bis auf 220° erhitzen. An der Luft zersetzt er sich beim Erhitzen mit Heftigkeit. Wird von W. und KOH schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung von Bi zersetzt. CAVAZZI u. TIVOLI (*Gazz. chim. ital.* 21, II, 306; *Ber.* 25, (1892) Ref. 5).

b) *Eigenschaften.* — Aus schwach saurer $BiCl_3$-Lsg. gefällt, schweres schwarzes Pulver. Verliert beim Erhitzen im CO_2-Strom einen Teil des Phosphors. KULISCH. Nach CAVAZZI verflüchtigen sich beim Erhitzen P und $BiCl_3$. Das aus salpetersaurer Lsg. erhaltene Wismutphosphid verliert beim Erhitzen sämtlichen Phosphor. BERZELIUS. Verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit einem Phosphorflämmchen unter Entw. weißer Dämpfe; der weißlich graue, pulverförmige Rückstand besitzt wechselnde Zus. KULISCH. Bei längerem Kochen mit W. wird das Bi teilweise als Metall abgeschieden, während der P größtenteils in H_3PO_4, in untergeordneter Menge in PH_3 übergeht. CAVAZZI. Wird von verd. HNO_3 leicht gelöst. Verd. HCl und H_2SO_4 sind ohne Einw.; konz. HCl zersetzt schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von nicht selbstentzündlichem PH_3; konz. H_2SO_4 wirkt beim Kochen unter B. von PH_3 und SO_2 ein. KULISCH. Zerfällt beim Kochen mit sehr konz. KOH unter Abscheidung von Bi und Entw. von H und wenig PH_3. CAVAZZI. — Die Eigenschaften des nach 1) und 2) erhaltenen phosphorhaltigen Wismuts s. oben, S. 945.

B. *Wismuthypophosphit.* $Bi(H_2PO_2)_3$, wasserfrei *bzw. mit* 1 *Mol.* H_2O. — 1. Man fügt zu einer möglichst wenig sauren Lsg. von $Bi(NO_3)_3$ eine solche von Kalium- oder Baryumhypophosphit; der entstehende Nd. ist im Ueberschuß des $Bi(NO_3)_3$ löslich. Da er sich in Berührung mit der Fällungsflüssigkeit rasch zersetzt, trennt man ihn sogleich nach der Fällung davon und trocknet ihn auf Thon. S. HADA (*J. Chem. Soc.* 67, (1895) 229). — 2. H_3PO_2 erzeugt in Wismutnitrat-Mannitlsg. — dargestellt durch Verreiben von 48.4 g $Bi(NO_3)_3,5H_2O$ und 18.2 g Mannit und Verdünnen der M. mit 100 bis 300 ccm W. — sofort einen dichten weißen kristallinischen Nd. von Wismuthypophosphit, der beim Stehen mit der Mutterlauge von oben her schwarz wird unter Abscheidung von Bi. VANINO u. HARTL (*J. prakt. Chem.* [2] 74, (1906) 150). — Weißes, kristallinisches Pulver; enthält nach 1) dargestellt 1 Mol. H_2O, HADA, nach 2) ist es wasserfrei. VANINO u. HARTL. Ist ziemlich unbeständig. Das trockene Salz wird nach längerem Liegen zuerst grau, dann schwarz. VANINO u. HARTL. Beim Erwärmen zersetzt es sich rasch unter Schwarzfärbung; etwas über 100° findet Entw. von PH_3 statt. Bei stärkerem Erhitzen bildet sich unter Ausscheidung von phosphorfreiem Metall Wismutphosphat nach: $3Bi(H_2PO_2)_3 = 2Bi + Bi(PO_3)_3 + 6P + 9H_2O$. HADA. — Ueber die analytische Trennung und Fällung des Bi mittels H_3PO_2: VANINO (*Ber.* 30, (1897) 2001); VANINO u. TREUBERT (*Ber.* 31, (1898) 129).

		Berechnet von WEINLAND.	HADA.	
Bi	208.0	49.39	49.25	(Mittel)
$3PO_2H_2$	195.12	46.34	44.86	„
H_2O	18.0075	4 27	3.25	„
$Bi(H_2PO_2)_3,H_2O$	421.1	100.00	97.36	

	Berechnet für $Bi(H_2PO_2)_3$.	VANINO u. HARTL. Gefunden.	
Bi	51.61	51.98	51.72

C. *Wismutphosphit.* $Bi_2(HPO_3)_3,3H_2O$. — 1. Man fällt eine möglichst neutrale Lsg. von $BiCl_3$ mit Ammoniumphosphit (erhalten durch Zers. von PCl_3 mit W. und NH_3). H. ROSE. — 2. Man setzt zu $Bi(OH)_3$, das mit

W. angeschlemmt ist, H_3PO_3 in mäßigem Ueberschuß. B. GRÜTZNER (*Arch. Pharm.* **235**, (1897) 696; *C.-B.* **1898**, I, 708). — 3. H_3PO_3 gibt mit Wismutnitrat-Mannitlsg. (s. oben unter B, 2) sofort einen Nd. von Wismutphosphit. VANINO u. HARTL (*J. prakt. Chem.* [2] **74**, (1906) 151).

Rein weißes kristallinisches Pulver, aus mkr. vierseitigen Nadeln bestehend. GRÜTZNER, VANINO u. HARTL. In W. so gut wie unl.; an der Luft beständig. Verliert bei 105° 7.26 % H_2O, bei höherer Temperatur tritt unter Graufärbung Zers. ein. GRÜTZNER. Zerfällt beim Erhitzen in einer Retorte unter Entw. von Wasserstoff. H. ROSE. Wird durch KOH nicht zersetzt, die Umsetzung mit KJ erfolgt nur allmählich, H_2S reagiert sofort. VANINO u. HARTL.

		GRÜTZNER.
	Berechnet.	Gefunden.
Bi_2O_3	65.54	65.07
H_3PO_3	34.64	34 24
H_2O	7.56	7.26

		VANINO u. HARTL.	
	Berechnet.	Gefunden.	
Bi	58.59	58.50	58.74

D. *Wismutphosphate.* — Nach MONTEMARTINI u. EGIDI (*Gazz. chim. ital.* **30**, II, 377; *C.-B.* **1900**, II, 1256) ist von den drei theoretisch möglichen neutralen Phosphaten des Bi nur das Orthophosphat, $BiPO_4$, existenzfähig. Verss., aus Bi-Salzen durch Fällen mit $Na_4P_2O_7$ oder $NaPO_3$ die entsprechenden Salze $Bi_4(P_2O_7)_3$ bzw. $Bi(PO_3)_3$ zu erhalten, ergaben, daß diese vielleicht intermediär entstehen, sich aber schon beim Waschen mit W. in das Orthophosphat verwandeln. Auch die basischen, aus Lsgg. bereiteten Wismutphosphate sind Prodd. der mehr oder weniger weit fortgeschrittenen Hydrolyse des $BiPO_4$. MONTEMARTINI u. EGIDI. — Bei der Behandlung von $Bi(OH)_3$ mit wss. H_3PO_4 entstehen zwei Salze, ein in W. unl., pulverförmiges und ein in W. l., kristallisierendes. WENZEL. — Bi_2O_3 löst sich beim Kochen in $Na_4P_2O_7$-Lsg. in beträchtlicher Menge. SCHWARZENBERG (*Ann.* **65**, (1848) 2). — Durch Zusammenschmelzen von Bi_2O_3 mit sekundären Alkalimetallphosphaten und P_2O_5 in für ein Pyrosalz berechneter Menge entstehen in W. l. Alkalimetallwismutpyrophosphate. C. RASPE (*D. R.-P.* 78324 (1893); *Chem. Ztg.* **1894**, 2043). Ueber das *Bismutum phosphoricum solubile* der Firma GEHE & Co: MONTEMARTINI u. EGIDI (*Gazz. chim. ital.* **30**, II, 421; *C.-B.* **1901**, I, 90).

a) *Orthophosphate.* α) *Basisches.* $4Bi_2O_3,P_2O_5$. — Wird beim Versetzen einer Lsg. von 10 g Na_2HPO_4 in 100 g W. und 55 ccm NH_3-Lsg. mit einer verd. ammoniakalischen Lsg. von 6 g Wismutcitrat gefällt. Fügt man umgekehrt das Na_2HPO_4 zum Wismutcitrat, so besteht der Nd. aus einer Mischung von basischem Wismutphosphat mit Citrat. — Weißes, in W. unl. Pulver. Löst sich in HCl, HNO_3 und Citronensäure. — Analysen fehlen. — CAVAZZI (*Gazz. chim. ital.* **14**, 289; *J. B.* **1885**, 551).

β) *Normales.* $BiPO_4$, *wasserfrei bzw. mit* 3 *Mol.* H_2O. — 1. Man fällt eine $Bi(NO_3)_3$-Lsg. mit Na_2HPO_4 und wäscht den Nd. mit HNO_3 von zunehmender Verdünnung. HEINTZ. Die Zus. des Nd. ist dieselbe, gleichgültig ob er bei Ueberschuß des Bi-Salzes, CHANCEL (*Compt. rend.* **50**, (1860) 416; **51**, (1860) 882; *J. B.* **1860**, 622), oder bei einem solchen von Na_2HPO_4 entsteht, P. MUIR (*J. Chem. Soc.* **32**, (1877) 674). Ebensowenig ist der mehr oder weniger große Gehalt der Lsg. an HNO_3 von Einfluß auf seine Natur, MUIR; dagegen soll die Lsg. frei von HCl und H_2SO_4 sein. CHANCEL. — MUIR hat auf die Rk. eine titrimetrische Best. des Bi gegründet. — 2. Man löst in einem großen Kolben 15 g $Bi(NO_3)_3,5H_2O$ und 7 g $Na_2HPO_4,12H_2O$ in konz. HNO_3 und ein wenig W., erhitzt auf dem Wasserbade und fügt tropfenweise W. zu. Nach einiger Zeit scheiden sich mkr. Kristalle aus. DE SCHULTEN (*Bull. soc. chim.* [3] **29**, (1903) 723). — 3. VANINO u. HARTL (*J. prakt. Chem.* [2] **74**, (1906) 151; *C.-B.* **1906**, II, 1109) fällen eine Wismutnitrat-Mannitlsg. mit H_3PO_4 bzw. Phosphaten. — 4. Bildet sich beim Schmelzen von Bi mit Metaphosphorsäure. BRAUN (s. S. 945).

Weißes, kristallinisches Pulver, u. Mk. kugelige, sternförmige oder oktaederähnliche Bildungen, sowie klare Prismen. K. HAUSHOFER (*Mikroskop. React.* **1885**, 140). Klare, glänzende, monokline Prismen vom D.[15] 6.323. DE SCHULTEN. Ist wasserfrei, HEINTZ, MUIR, CHANCEL, DE SCHULTEN. Das nach VANINO u. HARTL (s. oben) dargestellte Phosphat enthält 3 Mol. H_2O.

— Schmilzt nicht beim Erhitzen. Wird beim Glühen im H-Strom reduziert (s. oben, S. 952). CO wirkt nicht reduzierend. Ist wl. in W. und in verd. HNO_3. HEINTZ, CHANCEL. Wird beim Kochen mit sehr verd. HNO_3 nicht verändert. MUIR, CHANCEL. Wird von W. auch bei längerem Kochen nicht hydrolysiert, CAVEN u. HILL (*J. Soc. Chem. Ind.* **16**, 29; *C.-B.* **1897**, I, 537), ist zwar gegen W. relativ beständig, erleidet aber bei längerer Einw. desselben mehr oder weniger Zers., MONTEMARTINI u. EGIDI (*Gazz. chim. ital.* **30**, II, 377; *C.-B.* **1900**, II, 1256). KOH zersetzt es leicht und vollständig beim Kochen, CAVEN u. HILL, VANINO u. HARTL, KJ reagiert auch beim Erwärmen nicht, H_2S fällt sofort schwarzes Bi_2S_3. VANINO u. HARTL. Löst sich etwas in Lsgg. von $BiCl_3$, CAVEN u. HILL. Das Mol.-Gew. von $BiPO_4$ in einer Lsg. von $BiCl_3$ wurde von RÜGHEIMER u. RUDOLFI (*Ann.* **339**, (1905) 349; *C.-B.* **1905**, II, 4) zu 261.5 und 326.5 gefunden; ber. für $BiPO_4$: 303.5. — Löst sich, frisch gefällt, in NH_4Cl-Lsg. BRETT (*Phil. Mag. J.* **10**, 98, 335).

	Ber. von DE SCHULTEN.	DE SCHULTEN.	HEINTZ (nach 1).
Bi_2O_3	76.60	76.79 (Diff.)	76.51
P_2O_5	23.40	23.21	23.08
$BiPO_4$	100.00	100.00	99.59

Berechnet für $BiPO_4,3H_2O$: 58.26 % Bi; gef. 58.52 und 58.50 %. VANINO u. HARTL.

b) *Wismutpyrophosphat.* $Bi_4(P_2O_7)_3$. — 1. Man sättigt schmelzendes Phosphorsalz mit Bi_2O_3; die erkaltete klare Schmelze behandelt man mit W. und trennt das unl. Salz so rasch wie möglich von der Lsg. — Hexagonale Blättchen. Wird von W. zersetzt. WALLROTH (*Bull. soc. chim.* [2] **39**, (1883) 316). — 2. Man fällt eine $Bi(NO_3)_3$-Lsg. mit $Na_4P_2O_7$. STROMEYER. Bei Ggw. überschüssigen Wismutsalzes entsteht dasselbe Phosphat. CHANCEL. — Weißes, amorphes Pulver. Schwer l. in W. und in Essigsäure, l. in HCl und HNO_3. PASSERINI (*Cimento* **9**, 84; *J. B.* **1859**, 192). Verwandelt sich beim Kochen mit der sauren $Bi(NO_3)_3$-Lsg. ziemlich rasch in Orthophosphat. CHANCEL. Löst sich in $Na_4P_2O_7$-Lsg., STROMEYER, BRAND (s. S. 959); nach PASSERINI ist es darin unl., sowie in Ammoniumcitrat.

		Berechnet von WEINLAND.	WALLROTH. Nach 1).
$2Bi_2O_3$	928.0	68.53	68.81
$3P_2O_5$	426.15	31.47	30.94
$Bi_4(P_2O_7)_3$	1354.1	100.00	99.75

CHANCEL gibt für das nach 2) entstehende Pyrophosphat dieselbe Zus. an, ohne Analysen mitzuteilen.

c) *Wismutmetaphosphat.* — Man versetzt eine salpetersaure Bi-Lsg. mit HPO_3 und dann mit NH_3. Der Nd ist unl. in überschüssigem NH_3. PERSOZ. Er geht durch Kochen in der sauren Fl. allmählich in das Orthophosphat über. CHANCEL.

d) *Wismuttetrametaphosphat.* Vgl. Bd. I, 3. Abt. „Metaphosphate". — Bi_2O_3 schmilzt leicht mit überschüssiger H_3PO_4 zu einem klaren Glase. Bei langsamem Erkalten unter fortwährendem Umrühren scheidet sich das Salz kristallinisch aus. — Ist unl. in W. Gibt mit Na_2S kautschukähnliches Natriumtetrametaphosphat. FLEITMANN.

E. *Wismutsulfophosphat.* $BiPS_4$. — Bildet sich beim Erhitzen von $BiCl_3$ mit P_2S_5 (von diesem etwas mehr als die nach: $BiCl_3 + P_2S_5 = BiPS_4 + PSCl_3$ berechnete Menge). — Schwarzgraue, kristallinische M. von blätterigem Bruch; das Pulver ist rot. Verbrennt, an der Luft erhitzt, mit fahler Flamme. Ist unl. in W., CS_2, A., Ae., Eisessig, Bzl. Wird von HCl beim Kochen unter Entw. von H_2S, von konz. H_2SO_4 unter B. von SO_2 zersetzt, verd. H_2SO_4 ist ohne Einw., HNO_3 und Königswasser zerstören

unter Abscheidung von S. Wird von Alkalimetallhydroxyden und NH_3 zersetzt. E. GLATZEL (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 211).

		E. GLATZEL.	
Bi	56.64	56.52	56.86
P	8.45	8.42	8.45
S	34.91	34.68	34.54
$BiPS_4$	100.00	99.62	99.85

Wismut und Bor.

Wismutborat. $BiBO_3,2H_2O$. — Borate geben mit Wismutnitrat-Mannit-lsg. (s. S. 1006), auch wenn sie als Polyborate vorliegen, einen weißen, feinkörnigen Nd. von normalem Wismutborat. VANINO u. HARTL (*J. prakt. Chem.* [2] **74**, (1906) 151; *C.-B.* **1906**, II, 1109). — Weißes in W. wl. Pulver. BERZELIUS. Ist gegen KOH und KJ beständig, von H_2S wird das Bi sofort gefällt. Ber. für $BiBO_3,2H_2O$: 68.64 % Bi; gef.: 68.72 und 68.84 % Bi. VANINO u. HARTL.

Bi_2O_3 löst sich leicht in schmelzendem Borax zu einem klaren Glase, welches bei wenig Oxyd in der Hitze gelb, erkaltet farblos ist; bei mehr Bi_2O_3 ist es heiß orangerot, beim Abkühlen gelb und erkaltet opalartig. H. ROSE.

Wismut und Kohlenstoff.

Uebersicht: I. *Wismutkarbonate.* A. Basische, wasserhaltige Karbonate, S. 1009. — B. Bismutylkarbonat. $(BiO)_2CO_3$, wasserfrei bzw. mit $^1/_2$ oder 1 Mol. H_2O, S. 1009. — II. *Wismutacetat*, $Bi(CH_3CO_2)_3$, S. 1010. — III. *Wismutoxalate.* A. Basische. a) $3Bi_2O_3,2C_2O_3$, S. 1010. — b) Bi_2O_3,C_2O_3. S. 1011. — c) $Bi_2O_3,2C_2O_3$ mit $1^1/_2$ bzw. 2 Mol. H_2O, S. 1011. — B. Normales. $Bi_2(C_2O_4)_3$. a) Mit 1 Mol. H_2O, S. 1011. — b) Mit 6 bzw. $7^1/_2$ Mol. H_2O, S. 1011. — C. Ammoniumwismutoxalat. a) Allgemeines, S. 1012. — b) $(NH_4)_2C_2O_4,Bi_2(C_2O_4)_3,8H_2O$, S. 1012. — c) $3(NH_4)_2O,Bi_2O_3,6C_2O_3,10H_2O$, S. 1012. — IV. *Wismuttartrate.* A. $Bi(H_4C_4O_6),H_5C_4O_6,2H_2O$, S. 1013. — B. Ammoniumwismuttartrat. α) Allgemeines, S. 1013. — β) $(NH_4)BiH_2C_4O_6$, S. 1013. — C. $Bi(H_4C_4O_6)NO_3,5H_2O$, S. 1013. — V. *Wismut, Kohlenstoff und Schwefel.* A. Wismutsulfokarbonat, S. 1014. — B. Wismutthioacetat, S. 1014. — C. Wismutrhodanide. a) Basische Rhodanide. α) $2Bi_2O_3,Bi(SCN)_3,2H_2O(?)$, S. 1014. — β) $Bi(OH)(SCN)_2,5H_2O$, S. 1014. — b) $Bi(SCN)_3$. α) Wasserfrei, S. 1014. — β) Mit 14 Mol. H_2O, S. 1015. — c) Ammoniumwismutrhodanid. α) Allgemeines, S. 1015. — β) $(NH_4)_3Bi(SCN)_6,5H_2O$, S. 1015. — VI. *Verbindungen der Wismuthalogenide mit organischen Verbindungen* (Spezialübersicht im Text), S. 1015. — VII. *Weitere organische Verbb. des Bi*, S. 1019.

Wismut löst in der Hitze keinen Kohlenstoff auf. MOISSAN (*Compt. rend.* **122**, (1896) 1462).

I. Wismutkarbonate. A. *Basische, wasserhaltige Wismutkarbonate.* — Aus solchen besteht der *Wismutspat* (Bismutit z. T.). Er tritt derb, erdig, eingesprengt, zuweilen in Pseudomorphosen nach gediegenem Bi auf; ist grauweiß, gelblichweiß, strohgelb, auch grünlichgrau, schwach glasglänzend bis matt; sehr spröde, H. 4 bis 4.5; D. 6.12 bis 6.27. WEISBACH. Die Zus. ist schwankend; das Verhältnis von $Bi_2O_3 : CO_2$ wurde gefunden = 1 : 1, 1.1 : 1, 1.2 : 1, 1.3 : 1 und 3 : 1. Der Wassergehalt ist wechselnd. RAMMELSBERG (*Mineralchem. 2. Ergh.* **1895**, S. 96). — Ueber ein neues basisches Wismutkarbonat von der ungefähren Zus. $5Bi_2O_3,H_2O,CO_2$: ARZRUNI, THADÉEFF u. DANNENBERG (*Z. Kryst.* **31**, (1899) 279; *C.-B.* **1899**, II, 72); über Wismutspat von La Toma, Sierra de S. Luis, Argentinien: BODENBENDER (*Jahrb. Miner.* **1900**, II, 16; *C.-B.* **1900**, II, 208).

B. *Bismutylkarbonat.* $(BiO)_2CO_3$ *wasserfrei bzw. mit* $^1/_2$ *oder* 1 *Mol.* H_2O. — Findet sich in der Natur als *Bismutosphärit*; feinfaserige, krummschalige, braune Kügelchen. WEISBACH. D. 7.3 bis 7.6. WINKLER. — Man fügt zu einer $Bi(NO_3)_3$-Lsg. ein Alkalimetallkarbonat im Ueberschuß. HEINTZ, SEUBERT u. ELTEN (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 76). Um das Karbonat von basischem Nitrat zu befreien, erhitzt man es einige Zeit in der Fällungsfl. Man wäscht es schließlich mit

W. und trocknet es bei 100°. HEINTZ. Aus dem mit Na_2CO_3 oder K_2CO_3 gefällten Salz läßt sich das Alkali nur schwer durch Auswaschen vollständig entfernen. FRESENIUS, H. ROSE. Alkalimetallbikarbonate fällen dasselbe Salz, aber mit 1 Mol. H_2O. LEFORT (*Compt. rend.* **27**, (1848) 268). — Weißes Pulver. Enthält bei 100° getrocknet noch 0.5 bis 1.0 % H_2O, welches nach HEINTZ von einer geringen Menge verunreinigenden Hydroxydes herrührt. SEUBERT u. ELTEN schreiben dem über H_2SO_4 im Vakuum getrockneten Karbonat einen Wassergehalt von $^1/_2$ Mol. zu (s. unten Analyse). Verliert beim Glühen CO_2. Ist unl. in reinem und CO_2-haltigem W. sowie in KOH, etwas l. in Alkalimetallkarbonaten, aus welcher Lsg. es durch Erwärmen oder durch Zusatz von KOH ausgeschieden wird. FRESENIUS, H. ROSE. Löst sich frischgefällt leicht in einer wss. Lsg. von NH_4Cl, nicht von NH_4NO_3. BRETT (*Phil. Mag. J.* **10**, 89 und 335). — Ueber den Gehalt von käuflichem reinstem Wismutkarbonat an HNO_3 und As: JANZEN (*Ap. Ztg.* **14**, 79; *C.-B.* **1899**, I, 639).

		Ber. von WEINLAND.	WINKLER. Bismutosphärit. a)	b)	HEINTZ. c)	d)
Bi_2O_3	464.0	91.34	88.58	91.68	90.85	91.71
CO_2	44.003	8.66	8.97	8.29	8.52	7.34
$(BiO)_2CO_3$	508.0	100.00	97.55	99.97	99.37	99.05

a) von Neustädel enthält noch 0.28 % SiO_2, b) ist von Guanaxuato. WINKLER (*J. prakt. Chem.* [2] **16**, (1878) 91; *Z. Kryst.* **1**, 394; *Jahrb. Miner.* **1882**, 254). c) enthält 0.63 %, d) 0.95 % H_2O. HEINTZ.

			SEUBERT u. ELTEN.	
2Bi	414.8	80.53	80.95	
CO_2	59.85	11.56	11.50	11.60
2O	31.92	6.17		
$^1/_2H_2O$	8.98	1.74		
$(BiO)_2CO_3,^1/_2H_2O$	515.55	100.00		

II. Wismutacetat. — Die Essigsäure benimmt der salpetersauren Bi-Lsg. die Eigenschaft, durch W. gefällt zu werden. BERZELIUS (*Lehrb.*).

$Bi(CH_3.CO_2)_3$. — 1. Schießt aus einem warmen Gemisch von $Bi(NO_3)_3$ und konz. Kaliumacetat beim Erkalten in talkartigen Blättchen an. MORVEAU (*Encycl. méthod.*). — 2. Durch 66-stündiges Erhitzen von metallischem Bi in 98 %iger Essigsäure. E. COLONNA (*Gazz. chim. ital.* **35**, (1905) II, 224). — 3. 2 Grammol. Wismutkarbonat werden unter Zusatz von 4 Grammol. Mannit zwei Stunden lang am Rückflußkühler mit 300 g Eisessig gekocht. Ohne Zusatz von Mannit löst sich das Karbonat nur in Spuren in Eisessig. Aus der filtrierten Lsg. kristallisieren beim Erkalten weiße Schuppen aus, die aus h. Eisessig unzersetzt umkristallisiert werden können. Wird durch W. zersetzt. — Versuche, Doppelacetate des Bi und der Alkalien darzustellen, waren ergebnislos. A. ROSENHEIM u. W. VOGELSANG (*Z. anorg. Chem.* **48**, (1906) 216; *C.-B.* **1906**, I, 905).

	Berechnet.	ROSENHEIM u. VOGELSANG. Gefunden.	
Bi	54.16	54.57	54.65
H	2.21	2.59	
C	18.70	18.89	

III. Wismutoxalate. — Wss. Oxalsäure schwärzt Bi, ohne etwas aufzulösen; sie verbindet sich leicht mit dem Hydroxyd zu einem weißen Pulver; sie fällt aus $Bi(NO_3)_3$ nach einer Stunde durchsichtige, vielseitige Körner, welche in W. nicht undurchsichtig werden, und, gleich dem weißen Pulver, 50 % Bi enthalten. BERGMANN. Bei Luftabschluß geglüht, verliert das Salz H_2O und CO_2, während metallisches Bi zurückbleibt. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* **54**, (1833) 266).

A. *Basische Wismutoxalate.* a) $3Bi_2O_3,2C_2O_3$. — Bildet sich nach zweitägigem Rühren von 1 g $Bi_2O_3,2C_2O_3,H_2O$ (s. unten) mit 0.0462 bis 0.138 n. NH_3. Da auch sehr verd. NH_3 auf das Salz einwirkt, muß die Wrkg. des NH_3 durch Zusatz eines NH_4-Salzes (100 ccm 0.028 n. Ammoniumoxalat) abgeschwächt werden. — Die

B. noch stärker basischer Salze konnte weder bei der Einw. von stärkerem NH_3, noch von KOH beobachtet werden. — Ber. für $3Bi_2O_3,2C_2O_3$: 90.64 % Bi_2O_3 und 9.36 % C_2O_3; gef.: 90.42 % Bi_2O_3 und 9.47 % C_2O_3. F. B. Allan (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, (1903) 722; *C.-B.* **1903**, II, 657).

b) Bi_2O_3,C_2O_3 bzw. $(BiO)_2C_2O_4$. — Eine gewogene Menge Bi_2O_3 wird mit der h. Lsg. von etwas (5 bis 6 %) mehr als der berechneten Menge Oxalsäure digeriert; dann dampft man auf dem Wasserbade bis zur Konsistenz eines dicken Breies ein, saugt mittels der Pumpe ab und wäscht einmal mit wenig W. Bei 140° getrocknet enthält das Salz 14.19 bis 13.93 % C_2O_3; ber. für $(BiO)_2C_2O_4$ 13.43 %. Tanatar (*Z. anorg. Chem.* **27**, (1901) 437).

c) $Bi_2O_3,2C_2O_3$ *mit* $1\frac{1}{2}$ *bzw.* 2 *Mol.* H_2O. — Wird das feingepulverte neutrale Oxalat (s. unten) längere Zeit mit W. ausgekocht, so geht Oxalsäure in Lsg., während ein weißes Kristallpulver zurückbleibt, welches sich zwischen 200 und 240° unter Entw. von CO_2 zersetzt, und sich nicht in k. verd., wenig in konz. HNO_3, aber ziemlich leicht in HCl löst. Heintz (*Pogg.* **63**, (1844) 90). Souchay u. Lenssen (*Ann.* **105**, (1858) 245) geben dem Salz die Formel $Bi_2O_3,2C_2O_3,2H_2O$. Nach ihren Angaben verliert es kein W. bei 100° und beginnt sich bei 132° zu zersetzen. Heintz (*Ann.* **111**, (1859) 205) bestätigt aber durch Analysen von Kloss die von ihm angegebene Zus. — Muir (*J. Chem. Soc.* **33**, (1875) 195) findet in einem durch Kochen des normalen Oxalates mit W. erhaltenen Präparat Werte, die den W.-Gehalt unentschieden lassen. — Nach F. B. Allan (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, (1903) 722; *C.-B.* **1903**, II, 657) befindet sich das basische Salz $Bi_2O_3,2C_2O_3,H_2O$ bei 50° im Gleichgewicht mit Oxalsäurelsgg. bis zu 0.085 n., bei 75° bis zu wenigstens 0.135 n. Geht durch Einw. von NH_3 über in a) (s. oben).

		Berechnet von Heintz.	Heintz.	Kloss (Mittel).	Souchay u. Lenssen.	Berechnet für $Bi_2O_3,2C_2O_3,H_2O$.	Allan Gef.
Bi_2O_3	464	73.07	72.73	72.61	72.39	74.16	74.14
$2C_2O_3$	144	22.68	23.10	23.43		22.97	23.00
$1\frac{1}{2}H_2O$	27	4.25	4.15	4.30		2.87	(2.86)
$Bi_2O_3,2C_2O_3,1\frac{1}{2}H_2O$	645	100.00	99.98	100.34		100.00	

	Ber. für $Bi_2C_4O_9$	$Bi_2C_4O_9,H_2O$	$Bi_2C_4O_9,1\frac{1}{2}H_2O$	Muir. Gefunden.	
Bi	68.63	66.66	65.73	69.72	68.93
C_2O_4	28.76	27.94	27.55	29.22	28.89
H_2O		2.86	4.23		

B. *Normales Wismutoxalat.* $Bi_2(C_2O_4)_3$. a) *Mit 1 Mol.* H_2O. — Aus Wismutnitrat-Mannitlsg. (s. S. 1006) fällt Oxalsäure, gleichviel in welchen Mengenverhältnissen angewendet, weißes mikrokristallinisches Wismutoxalat. Vanino u. Hauser (*Z. anorg. Chem.* 28, (1901) 218), Vanino u. Hartl (*J. prakt. Chem.* [2] **74**, (1906) 150).

	Berechnet.	Vanino u. Hartl. Gefunden.	
Bi	59.74	59.82	
C	10.31	10.21	10.20
H	0.29	0.27	0.34

b) *Mit 6 bzw.* $7\frac{1}{2}$ *Mol.* H_2O. — Fügt man eine klare Lsg. von $Bi(NO_3)_3$ zu einer überschüssigen gesättigten Oxalsäurelsg., so fällt ein weißer kristallinischer Nd. — Enthält lufttrocken $7\frac{1}{2}$ Mol. H_2O, bei 100° getrocknet 1 Mol. H_2O. W. löst nicht, zersetzt aber bei längerer Berührung unter B. von basischem Salz (s. oben). HCl löst leicht, HNO_3 etwas schwerer. Souchay u. Lenssen (*Ann.* **105**. (1858) 245). S. auch Schwartzenberg (*Ann.* **64**, (1847) 127) und Muir (*J. Chem. Soc.* **1878**, 193). Die von letzterem erhaltenen Analysenresultate weisen mehr auf einen Gehalt von 6 Mol. H_2O hin. — F. B. Allan (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, (1903) 722; *C.-B.* **1903**, II, 657) gelang es auf diese Weise nicht, ein von basischem Salz freies, neutrales Oxalat zu gewinnen. Kocht man eine Lsg. von $H_2C_2O_4$ mit frisch gefälltem Wismuthydroxyd, so wird nur ein Teil desselben in mikrokristallinisches Wismutoxalat übergeführt, ein anderer bleibt unverändert. Das nach Souchay u. Lenssen dargestellte Präparat enthielt $7\frac{1}{2}$ Mol. H_2O. Rosenheim (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 305).

		Rosenheim. Berechnet.	Souchay u. Lenssen. Mittel.	Rosenheim.	
Bi_2O_3	466	57.04	56.80	57.52	57.47
$3C_2O_3$	216	26.44	26.82	26.35	26.20
$7^1/_2H_2O$	135	16.52			
$Bi_8(C_2O_4)_3,7^1/_2H_2O$	817	100.00			

	Berechnet für $Bi_2(C_2O_4)_3,6H_2O$	Berechnet für $Bi_2(C_2O_4)_3,7^1/_2H_2O$	Muir. Gefunden.			
Bi	53.03	51.29		53.17		
C_2O_4	33.33	32.23	33.28		33.61	
H_2O	13.64	16.48				12.81

C. *Ammoniumwismutoxalate.* a) *Allgemeines.* — Doppeloxalate von Wismut und Kalium bzw. Ammonium werden erhalten, wenn man Wismutoxalat mit Kalium- bzw. Ammoniumoxalatlsg. kocht. Das Kaliumsalz hat die Formel $K_2C_2O_4,Bi_2(C_2O_4)_3,9^1/_2H_2O$, das Ammoniumsalz die Zus. $(NH_4)_2C_2O_4,Bi_2(C_2O_4)_3,8H_2O$. Die von Souchay u. Lenssen (*Ann.* **105**, (1858) 245) beschriebenen Salze $7K_2C_2O_4,Bi_2(C_2O_4)_3,24H_2O$ — $11K_2C_2O_4,Bi_2(C_2O_4)_3,24H_2O$ — $9(NH_4)_2C_2O_4,Bi_2(C_2O_4)_3,24H_2O$ sind wahrscheinlich Gemische obiger Doppeloxalate mit Kalium- bzw. Ammoniumoxalat. F. B. Allan u. De Lury (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, (1903) 728; *C.-B.* **1903**, II, 658), F. B. Allan u. Phillips (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, (1903) 729; *C.-B.* **1903**, II, 658). — Nach Rosenheim (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 307) enthält das Kaliumsalz 10 Mol. H_2O, das Ammoniumsalz hat die Zus. $3(NH_4)_2O,Bi_2O_3,6C_2O_3,10H_2O$.

b) $(NH_4)_2C_2O_4,Bi_2(C_2O_4)_3,8H_2O$. — Man kocht Wismutoxalat mit 4 %iger Ammoniumoxalatlsg. Beim Abkühlen der filtrierten Lsg. scheidet sich b) in kleinen weißen Kristallen aus. Ll. in HCl. Gesättigte Ammoniumoxalatlsg. gibt bei 50° dasselbe Doppelsalz, beim Abkühlen auf Zimmertemperatur scheidet sich jedoch ein Gemisch dieses Salzes mit $(NH_4)_2C_2O_4$ aus. Allan u. Phillips (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, (1903) 729; *C.-B.* **1903**, II, 658).

		Allan u. Phillips.
Bi	43.93	44.30
C_2O_4	37.08	36.85
NH_4	3.81	3.78
H_2O	15.18	
$(NH_4)_2C_2O_4,Bi_2(C_2O_4)_3,8H_2O$	100.00	

c) $3(NH_4)_2O,Bi_2O_3,6C_2O_3,10H_2O$. — Durch Lösen von Wismutoxalat in einer konz. h. Lsg. von $(NH_4)_2C_2O_4$, Abfiltrieren des ungelöst bleibenden Teils in der Hitze, Erkaltenlassen des Filtrats, wobei sich c) abscheidet; die Mutterlauge ist sofort abzugießen, weil sich andernfalls $(NH_4)_2C_2O_4$ der Verb. beimengt. — Mikroskopische Kristalle von pyramidenartigem Habitus. Rosenheim (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 307).

			Rosenheim.	
$3(NH_4)_2O$	156	12.64	12.49	12.48
Bi_2O_3	466	37.76	37.89	37.86
$6C_2O_3$	432	35.01	35.15	35.07
$10H_2O$	180	14.59		
$3(NH_4)_2O,Bi_2O_3,6C_2O_3,10H_2O$	1234	100.00		

IV. Wismuttartrate. — Wismutisalze werden durch Beimischung von Weinsäure nicht vor der Fällung durch KOH geschützt. H. Rose. — Weinsäure schützt Bi_2O_3 vor der Fällung durch NH_3, nicht vor der durch Na_2CO_3 und Na_2HPO_4. Grothe.

Schneider (*Pogg.* **88**, (1853) 45) hat durch Einw. von Weinsäure auf eine Lsg. von Bi_2O_3 in HNO_3 angeblich neutrales Wismuttartrat, $Bi_2(H_4C_4O_6)_3,6H_2O$, in kleinen glänzenden Kristallen erhalten. Nach Rosenheim u. Vogelsang (*Z. anorg. Chem.* **48**, (1906) 166) ist aber Schneider's Salz identisch mit dem Wismutnitrattartrat $Bi(H_4C_4O_6)NO_3,5H_2O$ (s. unten). — Durch Einw. von 1 Mol. Weinsäure auf frisch gefälltes $Bi(OH)_3$, gefällt durch Eintragen von Bi-Lsgg. in überschüssiges Alkali bei gewöhnlicher Temperatur, soll sich

BAUDRAN (*Ann. Chim. Phys.* [7] 19, (1900) 553) die freie Wismutweinsäure $BiOH_3C_4O_6,H_2O$ in kleinen prismatischen Nadeln entstehen, eine in Alkali unzers. l. Verb. ROSENHEIM, VOGELSANG u. KOSS konnten sie aber nach BAUDRAN's Angaben nicht erhalten. — Nach VANINO u. HARTL (*J. prakt. Chem.* [2] 74, (1906) 143) wird Wismuttartrat auch bei der Einw. von Weinsäure auf Wismutnitratmannitlsg. erhalten. Zus. und Analysen werden nicht angegeben.

A. *Wismutbitartrat.* $Bi(H_4C_4O_6),H_5C_4O_6,2H_2O$. — Wird erhalten, wenn man Wismuttartratnitrat (s. unten) in kleinen Portionen in eine sd. konz. Weinsäurelsg. einträgt. Das Salz geht langsam in Lsg. und beim Erkalten scheidet sich A) in schönen, glänzenden Kristallnadeln aus. Durch sukzessive Behandlung kleiner Mengen des Wismutnitrattartrates mit h. Weinsäurelsg., Abscheidung des Tartrates und nachheriges Eintragen neuer Mengen des Nitrattartrates können mit Hilfe kleiner Mengen Weinsäure größere Mengen des reinen Tartrates dargestellt werden. — Ist in Alkali klar l. und wird durch reines W. unter Abscheidung eines basischen Salzes zersetzt. ROSENHEIM, VOGELSANG u. KOSS (*Z. anorg. Chem.* 48, (1906) 207).

		ROSENHEIM, VOGELSANG u. KOSS.	
Bi	38.52	38.04	38.23
C	17.78	17.52	17.46
H	2.40	2.76	2.64
O	41.30		
$Bi(H_4C_4O_6),H_5C_4O_6,2H_2O$	100.00		

B. *Ammoniumwismuttartrat.* α) *Allgemeines.* — Alkaliwismuttartate werden durch Einwirkung von Wismutsalzen auf stark alkal. Weinsäurelsgg. erhalten. Es wurden dargestellt die Kaliumwismuttartrate $KBi_8H_{10}C_4O_{12}$ und $K_2BiH_3C_4O_7$ und das Ammoniumsalz $(NH_4)BiH_2C_4O_6$. Verss., komplexe Natriumwismuttartrate in fester kristallinischer Form zu erhalten, waren ergebnislos; aus den sehr eigentümlichen Veränderungen, die das optische Drehungsvermögen der Weinsäure bei Zusatz von Wismutsalzen und NaOH (sowie KOH) erleidet, ist aber auf deren Vorhandensein zu schließen. ROSENHEIM VOGELSANG u. KOSS (*Z. anorg. Chem.* 48, (1906) 205). S. unter „Wismut u. Kalium".

β) $(NH_4)BiH_2C_4O_6$. — Löst man Wismutbitartrat (s. oben) in überschüssigem NH_3 und dampft unter Zusatz von NH_3, so daß die Lsg. stets stark alkalisch bleibt, ein, so erhält man ein aus klaren mkr. Prismen bestehendes Kristallpulver. — In W. nicht l., wird unter Abscheidung basischer Verbb. zersetzt. Strukturformel: $COONH_4 - CHO - CHO - COO$. (die drei O-Atome an Bi gebunden) Eine dem Kaliumsalz $KBi_3H_{10}C_4O_{13}$ entsprechende Ammoniumverb. existiert nicht; denn durch Zusatz von NH_4Cl zur Lsg. des Salzes wird $Bi(OH)_3$ ausgefällt. ROSENHEIM, VOGELSANG u. KOSS (*Z. anorg. Chem.* 48, (1906) 212).

		ROSENHEIM, VOGELSANG u. KOSS.	
Bi	56.0	56.55	56.44
C	12.9	12.73	12.40
H	1.6	1.87	1.73
N	3.8	4.06	3.60
O	25.7		
$(NH_4)BiH_2C_4O_6$	100.0		

C. *Wismutnitrattartrat.* $Bi(H_4C_4O_6)NO_3,5H_2O$. — Wenn man eine schwach salpetersaure Lsg. von $Bi(NO_3)_3$ mit einer konz. Lsg. von 3 Mol. Weinsäure versetzt (96 g $Bi(NO_3)_3,5H_2O$ und 90 g $H_6C_4O_6$), so scheiden sich nach einigem Stehen der klaren Lsg. reichliche Mengen weißer prismatischer Kristalle aus; sie werden abgepreßt und an der Luft getrocknet. — Wird durch W. unter Abscheidung eines basischen Salzes zersetzt, ist in

Alkali klar l. und gibt alle Ionenrkk. des Bi. Ist offenbar identisch mit SCHNEIDER's (*Pogg.* 88, (1853) 45) Wismuttartrat. Liefert beim Eintragen in h. konz. Weinsäure das Wismuttartrat A). Verss., andere Säuretartrate des Bi, etwa ein Chloridtartrat oder ein Sulfattartrat zu erhalten, waren ergebnislos. Die angewandten Bestandteile (z. B. Weinsäure und $BiCl_3$) kristallisierten gesondert aus den Lsgg. aus. ROSENHEIM, VOGELSANG u. KOSS (*Z. anorg. Chem.* 48, (1906) 205).

		ROSENHEIM, VOGELSANG u. KOSS.	
Bi	41.00	40.71	40.85
C	9.43	9.70	
H	2.76	2.86	2.79
N	2.76	2.70	
O	44.05		
$Bi(H_4C_4O_6)NO_3,5H_2O$	100.00		

V. Wismut, Kohlenstoff und Schwefel. — A. *Wismutsulfokarbonat.* — Calciumsulfokarbonat gibt mit Wismutsalzen einen dunkelbraunen Nd., der sich im Ueberschuß des Fällungsmittels mit rotbrauner Farbe löst. BERZELIUS.

B. *Wismutthioacetat.* $Bi(CH_3COS)_3$. — Man löst $Bi(OH)_3$ in Thioessigsäure und überläßt die Lsg. freiwilliger Verdunstung. — Prismatische Kristalle. F. 85°. N. TARUGI (*Gazz. chim. ital.* 27, (1907) I, 316; *C.-B.* 1897, I, 1090).

C. *Wismutrhodanide.* — Versetzt man eine Wismutlsg. mit einem Alkalimetallrhodanid, so färbt sie sich intensiv rotgelb und diese Lsg. hat die Eigenschaft, wie eine solche von $K_3Fe(CN)_6$ die Gefäßwände stark zu tingieren. VANINO u. HAUSER (*Z. anorg. Chem.* 28, (1901) 219).

a) *Basische Wismutrhodanide.* α) $2Bi_2O_3,Bi(SCN)_3,2H_2O$? — Das beim Lösen von BiO(OH) in HSCN zuerst entstehende gelbe Pulver (s. unten b, α). — Hinterläßt, bei Luftabschluß geglüht, Bi_2S_3, beim Glühen an der Luft Bi_2O_3. Bei anhaltendem Kochen mit W., besonders wenn es nicht zuvor getrocknet wurde, zerfällt es in Bi_2O_3 und in HSCN, die in Lsg. geht. MEITZENDORFF.

Bei 100°.			MEITZENDORFF.
$Bi(SCN)_3$	387	28.23	27.96
$2Bi_2O_3$	948	69.14	68.49
$2H_2O$	36	2.63	3.55
$2Bi_2O_3,Bi(SCN)_3,2H_2O$	1371	100.00	100.00

β) $Bi(OH)(SCN)_2,5H_2O$. — Eine 10 bis 12 %ige wss. Lsg. von HSCN wird unter schwachem Erwärmen mit Wismutkarbonat gesättigt, die gesättigte tiefrote Lsg. filtriert und mit A. versetzt, solange sich die dabei entstehende Trübung beim Umrühren wieder löst. Nach einigem Stehen scheiden sich schöne goldglänzende Schuppen aus. ROSENHEIM u. VOGELSANG (*Z. anorg. Chem.* 48, (1906) 214).

	Berechnet.	ROSENHEIM u. VOGELSANG. Gefunden.	
Bi	48.26	48.42	48.23
SCN	26.92	27.37	27.19

b) *Wismuttrirhodanid.* $Bi(SCN)_3$. α) *Wasserfrei.* — 1. Wismutoxydhydrat (erhalten durch Fällen von $Bi(NO_3)_3$ mit NH_3) löst sich in wss. HSCN, während dabei ein gelbes Pulver (s. oben a, α) niederfällt, zu einer gelbroten Fl., welche beim Abdampfen im Wasserbade ein dunkelgelbrotes Pulver, angeblich $Bi(SCN)_3$, fallen läßt. Ber.: 55.04 % Bi, 44.96 % SCN; gef.: 55.18 % Bi, 45.18 % SCN. MEITZENDORFF (*Pogg.* 56, (1842) 63). Nach G. BENDER (*Ber.* 20, (1887) 723) kommt der Körper MEITZENDORFF's dem $Bi(SCN)_3$ zwar im Bi- und S-Gehalt nahe, während der von MEITZENDORFF nicht bestimmte C-Gehalt stark abweicht. Ber. für $Bi(SCN)_3$: 54.68 % Bi, 25.00 % S, 9.38 % C, 10.94 % N; gef.: 55.07 % Bi, 25.62 % S und 7.50 % C. BENDER. — 2. Behandelt man frischgefälltes Wismuthydroxyd mit sehr verd. HSCN, D. 1.006, so geht es nur schwierig in Lsg.; beim Stehen scheidet die Lsg. geringe Mengen eines gelben, beim Eindampfen auf dem Wasserbade geringe Mengen eines roten amorphen Körpers (s. unter 1) aus. Die davon getrennte Fl. scheidet beim Erkalten nach 24 Stunden warzenförmige Aggregate von ziemlich großen Kristallen

aus, die aus ganz reinem $Bi(SCN)_3$ bestehen. Bei der Einw. von stärkerer HSCN-Lsg. (D. 1.025) auf frischgefälltes BiO.OH geht letzteres langsam aber reichlich in Lsg. Die rote Lsg. bleibt beim Stehen klar, scheidet aber beim Eindampfen auf dem Wasserbade ein Gemenge von roten Kristallen mit amorphen schwarzen Flocken von Bi_2S_3 aus. Bender. Größtenteils hellorange gefärbte Kristalle, vereinzelt bernsteingelbe Individuen; beide Arten sind chemisch identisch. Bender. Rhombisch. a : b : c = 0.76134 : 1 : 0.28423. Ausgezeichnet hemimorph in der Richtung der c-Achse; sämtliche Kristalle waren Zwillinge nach {001}. Beobachtete Flächen: {011}, {010}, {110}; außerdem schmale Pyramidenflächen an der Zwillingsgrenze. Habitus: dachförmig, das stumpfe Brachydoma herrscht bei weitem vor. (010) : (110) = *52°43′; (011) : (0$\bar{1}$1) = *31°44′; (011) : (110) = 80°38′. W. Muthmann (*Ber.* **20**, (1887) 725). — Wird schon durch k. W. zerlegt in einen gelben amorphen Körper und eine rote Lsg., die Bi und HCNS enthält. Beim trockenen Erhitzen beginnt die Zers. bei 80°. In k. gewöhnlicher HNO_3 mit roter Farbe l.; nach kurzer Zeit tritt lebhafte Gasentw. ein und es resultiert eine klare Lsg., die sämtlichen S als H_2SO_4 enthält. Bender (*Ber.* **20**, (1887) 723).

		Bender. Rote Kristalle.	Bender. Gelbe Kristalle.
Bi	54.68	55.02	54.95
C	9.38	9.38	
S	25.00	24.73	24.69
N	10.94		
$Bi(CNS)_3$	100.00		

β) *Mit 14 Mol. H_2O.* — In eine wss. 10 bis 12 %ige Lsg. von HSCN, dargestellt durch Behandlung einer wss. Suspension von $Hg(CNS)_2$ mit H_2S, wird unter schwachem Erwärmen Wismutkarbonat eingetragen, die gesättigte tiefrote Lsg. von einem Rückstande (einem rotgelben Nd. vermischt mit überschüssigem Wismutkarbonat) abfiltriert und nach Zusatz eines Ueberschusses von HSCN über H_2SO_4 im Vakuum (um möglichst eine Oxydation der Säure zu vermeiden) eingeengt. Aus der sirupösen Lsg. scheiden sich tiefrote, durchsichtige Kristallnadeln ab. — Außerordentlich hygroskopisch. Wird durch W. unter Abscheidung weißer basischer Bi-Verbb. zersetzt. Rosenheim u. Vogelsang (*Z. anorg. Chem.* **48**, (1906) 214).

	Berechnet.	Rosenheim u. Vogelsang. Gefunden.	
Bi	32.90	32.96	37.06
SCN	27.40	27.49	27.77

c) *Ammoniumwismutrhodanid.* α) *Allgemeines.* — Alkaliwismutrhodanide entstehen 1. bei der Einwirkung von Alkalimetallrhodaniden (KSCN) auf Wismutnitrat-Mannitlsg., Vanino u. Hauser (*Z. anorg. Chem.* 28, (1901) 219), 2. beim Versetzen von $Bi(SCN)_3$-Lsgg. mit Alkalimetallrhodaniden. Rosenheim u. Vogelsang (*Z. anorg. Chem.* 48, (1906) 213). — Rote, kristallisierende Salze von der allgemeinen Formel $Me_3Bi(SCN)_6,xH_2O$ (Me = K,Na,NH_4), die durch W. zersetzt werden.

β) $(NH_4)_3Bi(SCN)_6,5H_2O$. — Darst. analog der des entsprechenden Kaliumsalzes (s. S. 1028). — Kleine, ziegelrote Schuppen in sehr schlechter Ausbeute. Rosenheim u. Vogelsang.

	Berechnet.	Rosenheim u. Vogelsang. Gefunden.
Bi	29.78	29.77
CNS	49.71	49.79

VI. Verbindungen der Wismuthalogenide mit organischen Verbindungen.

Uebersicht: A. $BiOCl,C_6H_5NH_2$, S. 1016. — B. Von $BiCl_3$. a) Mit Pyridin. $2BiCl_3,3C_5H_5N$, S. 1016. — b) Mit Pyridinchlorhydrat. α) $2BiCl_3,3(C_5H_5N,HCl)$, S. 1016. — β) $BiCl_3,2(C_5H_5N,HCl)$, S. 1016. — c) Mit Anilin. $BiCl_3,3C_6H_5NH_2$, S. 1016. — d) Mit Anilinchlorhydrat. α) $BiCl_3,3(C_6H_5NH_2,HCl)$, S. 1016. — β) $BiCl_3,3(C_6H_5NH_2,HCl),3H_2O$, S. 1017. — e) Mit

Chinolin. $BiCl_3,C_9H_7N$, S. 1017. — f) Mit Chinolinchlorhydrat. α) Bi
— β) $BiCl_3,2(C_9H_7N,HCl)$, S. 1017. — γ) $BiCl_3,3(C_9H_7N,HCl)$, S. 1
organischen Basen und deren Chlorhydraten, S. 1018. — C.
D. Von BiJ_3. a) Mit Pyridin. BiJ_3,C_5H_5N, S. 1018. — b)
BiJ_3,C_5H_5N,HCl, S. 1018. — c) Mit Pyridinjodhydrat. $2BiJ_3,3($
d) Mit Chinolin. BiJ_3,C_9H_7N, S. 1018. — e) Mit Chinolinbromhy
S. 1018. — f) Mit Chinolinjodhydrat. BiJ_3,C_9H_7N,HJ, S. 1019. —
S. 1019.

A. *Verbindung des BiOCl mit Anilin.* $BiOCl,C_6H_5NH$
eine ziemlich konz. und möglichst wenig freie Säure en
$BiCl_3$ mit Anilin, so entsteht eine weiße käsige Fällu
W. zersetzt beim Erwärmen unter B. von BiOCl und Anili
in $BiCl_3,3C_6H_8NCl,3H_2O$ (s. S. 1017). H. SCHIFF (*Untersu
haltige Anilinderivate usw., Berlin* **1864**, S. 62; *Compt. ren*

Bi	208.0	59.0
OCl	51.5	14.6
C_6H_7N	93.0	26.4
$BiOCl,C_6H_5NH_2$	352.5	100.0

B. *Von $BiCl_3$.* a) *Mit Pyridin.* $2BiCl_3,3C_5H_5N$. — Wir
Lsg. von $BiCl_3$ in Aether, MONTEMARTINI (*Gazz. chim. ita*
C.-B. **1901**, I, 110) oder in Aceton mit überschüssigem Pyri
weißes, kleinkristallinisches Pulver. Gegen W. ziem
gibt nur langsam HCl an dasselbe ab. Nicht hygrosko
beim Erhitzen in $BiCl_3$ und Pyridin. Alkalien zersetzen ra
Ber.: 48.09 % Bi, 24 % Cl, 4.84 % N; gef.: 48.70 % Bi, 24.3 %
VANINO u. HAUSER (*Ber.* **34**, (1901) 418; **36**, (1903)
MONTEMARTINI (*Gazz. chim. ital.* **32**, (1902) II, 178; *C.*-

b) *Mit Pyridinchlorhydrat.* α) $2BiCl_3,3(C_5H_5N,HCl$
beim Abdampfen der Lsg. von e) in verd. HCl in sch
aus. Ll. in HCl; wird durch W. rasch in BiOCl zerse
32.7 % Cl; gef.: 42.3 und 43.0 % Bi, 32.5 und 33.0 % Cl. VANIN
34, (1901) 419; **36**, (1903) 3682).

β) $BiCl_3,2(C_5H_5N,HCl)$. — Bringt man die Lsgg. vo
mit alkoh. HCl zusammen, so scheidet sich sofort ein
Nd. ab, der anfangs amorph, nach kurzem Stehen kri
Weißes, aus schönen Kriställchen bestehendes Pulver
HCl swl., auch in sd. verd. HCl; in k. W. und in k.
Schmilzt unzers. und sublimiert unter geringer Zers. Be
5.1 % N; gef.: 38.8 % Bi, 32.4 % Cl, 5.4 % N. HAUSER u.
(1900) 2272).

c) *Mit Anilin.* $BiCl_3,3C_6H_5NH_2$. — Kristallisiert
Anilin selbst nach mehreren Stunden nicht wesentlich v
man aber 1 Aeq. $BiCl_3$ mit 3 Aeq. Anilin, so verein
Weiße, kristallinische M. Wird von W. nur langsam v
wandelt in $BiCl_3,3C_6H_8NCl,3H_2O$. Ueber den F. erhitzt
violett, ohne zu destillieren. Analysen sind nicht an
(*Untersuchungen über metallhaltige Anilinderivate usw.*,
Compt. rend. **56**, (1863) 1096; *Ber.* **34**, (1901) 804).

d) *Mit Anilinchlorhydrat.* α) $BiCl_3,3(C_6H_5NH_2,HCl)$
durch Auflösen berechneter Mengen Bi_2O_3 und Anilinch
HCl, Abdampfen und mehrmaliges Umkristallisieren a
schöne, wenig hygroskopische, nadelförmige Kristalle
farblos sind, sich jedoch nach einiger Zeit dunkel fä

$3C_6H_5NH_2,HCl$: 29.6 % Bi, 30.3 % Cl; gef.: 30.2 % Bi, 30.0 % Cl. HAUSER u. VANINO (*Ber.* **33**, (1900) 2271).

β) $BiCl_3,3(C_6H_5NH_2,HCl),3H_2O$. — Entsteht entweder durch direkte Vereinigung der Komponenten oder durch Auflösen der Verbb. $BiCl_3,3C_6H_5NH_2$ oder $BiOCl,C_6H_5NH_2$ (s. oben) in HCl. Versetzt man eine $BiCl_3$-Lsg. mit Anilin und gibt zu der entstandenen breiartigen M. tropfenweise HCl, so erstarrt das Ganze alsbald zu einer Kristallmasse. — Kristallisiert aus verd. HCl in langen dünnen Nadeln, welche stark doppelbrechend und anscheinend monoklin sind. Das Kristallwasser entweicht erst beim Erhitzen und wird an feuchter Luft wieder aufgenommen. W. zersetzt unter Abscheidung von BiOCl. In HCl-haltigem W. in der Kälte nur wl. A. bewirkt ebenfalls Zers. Schmilzt bei höherer Temperatur, verliert dabei zuerst das Kristallwasser, dann sublimiert $C_6H_5NH_2.HCl$, zuletzt etwas $BiCl_3$; zurückbleibt Cl-haltiges Bi_2O_3 mit wenig Kohle. H. SCHIFF (*Untersuchungen über metallhaltige Anilinderivate usw., Berlin* **1864**, S. 74; *Ber.* **34**, (1901) 805).

			SCHIFF.
$3C_6H_7N$	282.0	37.3	
Bi	208.0	27.5	27.5
6Cl	213.0	28.1	28.0
$3H_2O$	54.0	7.1	7.25
$BiCl_3,3C_6H_5NH_2,HCl,3H_2O$	757.0	100.0	

e) *Mit Chinolin.* $BiCl_3,C_9H_7N$. — Trägt man Chinolin im Ueberschuß in eine $BiCl_3$-Aceton-Lsg. ein, so entsteht ein weißer, dichter Kristallbrei, der in Aceton etwas l. ist. Die Zus. des Nd. ist von den Mengenverhältnissen der reagierenden Stoffe unabhängig. Mit Aceton gewaschen, entspricht er der Formel $BiCl_3,C_9H_7N$. Die $BiCl_3$-Lsg. darf keine freie Säure enthalten; sonst wird der Nd. durch das unl. Doppelsalz $BiCl_3,2(C_9H_7N.HCl)$ (s. unten) verunreinigt. — Fast gar nicht hygroskopisch; wird von k. W. nur langsam zersetzt; zerfällt bei der Destillation in $BiCl_3$ und Chinolin. Ber.: 47.2 % Bi, 24.06 % Cl, 3.15 % N; gef.: 47.2 % Bi, 24.20 % Cl, 3.30 % N. VANINO u. HAUSER (*Ber.* **34**, (1901) 417).

f) *Mit Chinolinchlorhydrat.* α) $BiCl_3,C_9H_7N,HCl$. — Wismutchloridchinolin (s. oben) löst sich leicht in verd. HCl. Beim Eindampfen dieser Lsg. erhält man A, b) als kristallinisches Pulver. Ber.: 43.4 % Bi, 30.00 % Cl; gef.: 43.1 % Bi und 29.55 % Cl. VANINO u. HAUSER (*Ber.* **34**, (1901) 418).

β) $BiCl_3,2(C_9H_7N,HCl)$. — Wird beim Eingießen von Chinolin in eine mit überschüssiger HCl versetzte Lsg. von Bi in alkoholischer HCl erhalten. — Anfangs amorpher, voluminöser Nd., der sich jedoch nach kurzer Zeit zusammensetzt und dann u. Mk. schön kristallisiert erscheint. Der entsprechenden Pyridinverb. sehr ähnlich, nur etwas leichter l., auch in k. W. nicht ganz unl. Schmilzt unzers. und sublimiert unter geringer Zers. Ber.: 32.3 % Bi, 27.5 % Cl. 4.5 % N; gef.: 32.8 % Bi, 27.2 % Cl, 4.7 % N. HAUSER u. VANINO (*Ber.* **33**, (1900) 2272).

γ) $BiCl_3,3(C_9H_7N,HCl)$. — Chinolin vereinigt sich mit $BiCl_3$ erst bei höherer Temperatur, und die entstehende Verb. wird durch HCl in der Wärme in das Doppelsalz $BiCl_3,3(C_9H_7N,HCl)$ übergeführt. Kann auch direkt durch Vereinigung der Komponenten erhalten werden. Kristallisiert aus h. verd. HCl in anscheinend rhombischen Prismen. H. SCHIFF (*Ber.* **34**, (1901) 805; *Ann.* **131**, (1864) 115).

			SCHIFF.
$3C_9H_8N$	390	52.7	
Bi	208	28.1	27.9
4Cl	142	19.2	19.2
$BiCl_3,3C_9H_7N,HCl$	740	100.0	

g) *Mit anderen organischen Basen und deren Chlorhydraten.* — *Wismutdimethylanilinchlorhydrat*, $BiCl_3,2C_6H_5N(CH_3)_2.HCl$, — *Wismutdiäthylanilinchlorhydrat*, $BiCl_3,2C_6H_5.N(C_2H_5)_2.HCl$ und $BiCl_3,3C_6H_5.N(C_2H_5)_2.HCl$, — *Wismuttoluidinchlorhydrat*, $BiCl_3,3C_7H_7NH_2.HCl$, — *Wismutchlorid-α-Naphthylamin*, $3BiCl_3,(C_{10}H_7NH_2)_2$, — *Diphenylaminwismutchlorid*, $BiCl_3,NH(C_6H_5)_2$ usw. s. hierüber: VANINO u. HAUSER (*Ber.* **33**, (1900) 2271; **34**, (1901) 416; **35**, (1902) 663); VANINO u. HARTL (*Arch. Pharm.* **244**, (1906) 216). — *Verbb. von $BiCl_3$ mit Thioharnstoff*: K. A. HOFMANN u. GONDER (*Ber.* **37**, (1904) 242).

Ueber Farbenrkk. des $BiCl_3$ mit Naphtalin, Anthracen, Phenanthren usw.: SMITH (*Ber.* **12**, (1879) 1421).

C. *Von Wismuttribromid.* — *Mit Chinolin.* $BiBr_3,C_9H_7N$. Vgl. C. MONTEMARTINI (*Gazz. chim. ital.* **32**, (1902) II, 178; *C.-B.* **1902**, II, 1324).

D. *Von Wismuttrijodid.* a) *Mit Pyridin.* BiJ_3,C_5H_5N. — KJ-Lsg. reagiert schon in der Kälte und in starker Verdünnung mit Pyridinwismutchlorid unter B. eines tiefroten Pulvers. Die Rk. ist bei gewöhnlicher Temperatur unvollständig. Zur Darst. trägt man in eine sd. Lsg. von 40 g KJ in 80 g W. fein zerriebenes Pyridinwismutchlorid ein. — Tiefrotes kristallinisches Pulver, das mit k. W. gewaschen und getrocknet wird. In A. und KJ-Lsg. mit tiefroter Farbe etwas l. Scheidet sich aus sd. gesättigter KJ-Lsg. in schönen Nädelchen aus. In verd. HCl ll. mit gelber Farbe. HCl-Dämpfe färben es schwarz unter Abscheidung von BiJ_3. Zersetzt sich beim Erhitzen vollständig ohne zu schmelzen. Ber. für BiJ_3,C_5H_5N: 58.5 J, 2.09 % N; gef. 57.9 % J, 2.15 und 2.2 % N. VANINO u. HAUSER (*Ber.* **34**, (1901) 419).

b) *Mit Pyridinchlorhydrat.* BiJ_3,C_5H_5N,HCl. — BiJ_3,C_5H_5N löst sich in verd. HCl leicht mit gelber Farbe auf. Beim Eindampfen der Lsg. erhält man D, b) in sehr schönen, rubinroten Prismen. In W. mit saurer Rk. wl., aber ohne Zers. Wird von 10 %iger $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. auch bei längerem Kochen nicht vollständig, in der Kälte nur sehr langsam zersetzt. — Ber. für BiJ_3,C_5H_5N,HCl: 8.5 % C, 0.85 % H, 29.6 % Bi; gef.: 8.35 % C, 1.02 % H, 29.8 % Bi. VANINO u. HAUSER (*Ber.* **35**, (1902) 664).

c) *Mit Pyridinjodhydrat.* $2BiJ_3,3(C_5H_5N,HJ)$. — Die Verb. $2BiCl_3,3C_5H_5N$ (s. S. 1016) wird der Einw. von überschüssiger HJ (D. 1.7) ausgesetzt und einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur damit stehen gelassen. — Tiefrotes kristallinisches Pulver, das mit A. gewaschen und über KOH getrocknet wird. Gleicht in Farbe und Aussehen vollständig der Verb. BiJ_3,C_5H_5N unterscheidet sich aber von dieser durch sein Verhalten gegen HCl-Dämpfe: BiJ_3,C_5H_5N wird durch HCl schwarz gefärbt unter Zers. in BiJ_3; $2BiJ_3,3C_5H_5N,HJ$ behält seine Farbe unverändert bei. Chlorwasser scheidet J aus; W. greift nur sehr wenig an, $(NH_4)_2CO_3$ zersetzt sehr leicht. — Ber. für $2BiJ_3,3C_5H_5N,HJ$: 62.77 % J, 2.33 % N; gef. 62.9 % J, 2.4 % N. VANINO u. HAUSER (*Ber.* **35**, (1902) 664).

d) *Mit Chinolin.* BiJ_3,C_9H_7N. — Wismuttrichloridchinolin (s. S. 1017) reagiert mit KJ-Lsg. momentan unter B. eines sehr schönen, roten Kristallpulvers. Zur Darstellung trägt man 10 g $BiCl_3,C_9H_7N$ in eine sd. heiße Lsg. von 40 g KJ in 80 g W. unter heftigem Rühren ein. Die Fl. färbt sich sofort tiefrot und scheidet nach kurzer Zeit einen roten Nd. ab. Da die Lsg. desselben in KJ durch viel W. unter Abscheidung von BiO(OH) zersetzt wird, wird der Nd. zunächst zur Entfernung von KCl mit 10 %iger KJ-Lsg. und dann mit abs. A. gewaschen. — Ber. für BiJ_3,C_9H_7N: 54.4 % J, 1.9 % N; gef. 54.5 % J, 1.7 % Stickstoff. VANINO u. HAUSER (*Ber.* **34**, (1901) 418).

e) *Mit Chinolinbromhydrat.* BiJ_3,C_9H_7N,HBr. — Wismutjodidchinolin löst sich ziemlich schwer in starker HBr auf. Beim Eindampfen entstehen verfilzte, gelbrote Nadeln. Mit A. gewaschen und über KOH getrocknet, hellorange gefärbte, seidenglänzende M. Wird durch W. nicht angegriffen, $(NH_4)_2CO_3$ zersetzt in der Kälte nur langsam. Beim Erhitzen damit bilden sich weiße Nädelchen von $(BiO)_2CO_3$. Ber. für BiJ_3,C_9H_7N,HBr: 26.16 % Bi; gef.: 26.5 % Bi. VANINO u. HAUSER (*Ber.* **35**, (1902) 665).

f) *Mit Chinolinjodhydrat.* BiJ_3,C_9H_7N,HJ. — Wismutchloridchinolin wird mit einem Ueberschuß von HJ, D. 1.7, übergossen; es färbt sich dabei unter leichter Erwärmung rot. Man erhitzt noch kurze Zeit, läßt einige Stunden stehen, filtriert und wäscht den Nd. mit A. und trocknet ihn im Vakuum über KOH. — Rote Kriställchen; gleicht vollständig der Verb. D, a), verhält sich aber gegen HCl-Dämpfe wie die entsprechende Pyridinverb. (s. S. 1018). In HJ und A. mit tiefroter Farbe wl. W. wirkt nur sehr wenig ein, dagegen zersetzt eine 10%ige $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. schon in Kälte lebhaft. — Ber. für BiJ_3,C_9H_7N,HJ: 1.67% N, 60.07% J; gef.: 1.76% N, 59.6% J. VANINO u. HAUSER (*Ber.* **35**, (1902) 665).

g) *Mit Naphtylamin.* $BiJ_3(C_{10}H_7.NH_2)_2$. — VANINO u. HAUSER (*Ber.* **34**, (1901) 420).

VII. Weitere organische Verbindungen des Wismuts. a) *Wismutalkylverbindungen.* — Durch Einw. von Jodalkyl oder Bromalkyl auf Wismutkalium oder Wismutnatrium, LÖWIG (*Ann.* **75**, (1850) 355), BREED (*Ann.* **82**, (1852) 106), DÜNHAUPT (*Ann.* **92**, (1854) 371), oder durch Einw. von Zinkalkyl auf $BiBr_3$ in ätherischer Lsg., MARQUARDT (*Ber.* **20**, (1887) 1516), erhält man Wismutalkyle (Alkylbismutine) $Bi(CH_3)_3$; $Bi(C_2H_5)_3$. — Ueber $Bi(C_6H_5)_3$ vgl. MICHAELIS u. POLIS (*Ber.* **20**, (1887) 54).

b) *Additionsprodukte des* $Bi(C_6H_5)_3$. — $Bi(C_6H_5)_3$ addiert ebenso wie $Sb(C_6H_5)_3$ 1 Mol. Cl_2 oder Br_2 zu sehr beständigen, wohl charakterisierten Verbb. von der Zus. $Bi(C_6H_5)_3Cl_2$ und $Bi(C_6H_5)_3Br_2$. Durch diese Verbb., in denen 1 Atom Bi mit fünf einwertigen Radikalen verbunden ist, ist die Pentavalenz des Bi ebenso sicher bewiesen wie die des Sb. Bei $Bi(CH_3)_3$ und $Bi(C_2H_5)_3$ sind die Alkyle nicht fest genug an das Bi-Atom gebunden, als daß Halogen addiert würde. MICHAELIS u. POLIS.

Halogenderivate der Wismutalkyle. — Entstehen durch Einw. der Halogene auf die Wismutalkyle: $(CH_3)_2BiCl$; CH_3BiCl_2; $(CH_3)_2BiBr$; $(CH_3)BiBr_2$; $(C_2H_5)_2BiBr$; $(C_2H_5)BiBr_2$; $C_2H_5BiCl_2$; CH_3BiJ_2. MARQUARDT (*Ber.* **20**, (1887) 1521).

c) *Wismutmethyloxyde.* — Werden am besten erhalten durch Zers. der Doppelverbb. von $(CH_3)BiBr_2$ und $(CH_3)_2BiBr$ mit $ZnBr_2$, welche sich durch Zusatz von $BiBr_3$ in ätherischer Lsg. zu dem Einwirkungsprodukt von $BiBr_3$ auf $Zn(CH_3)_2$ bilden. Setzt man zu der ätherischen Lsg. des letzteren die doppelte Menge des schon angewandten $BiBr_3$, so scheidet sich die Bromzinkverbindung des Monomethylwismutbromids sofort als gelbes, kristallinisches Pulver aus, das abfiltriert, mit Ae. gewaschen und getrocknet sich unverändert aufbewahren läßt. Auf Zusatz der Hälfte des angewandten $BiBr_3$ scheidet sich dagegen die Bromzinkdoppelverbindung des Dimethylwismutbromides als schweres Oel aus, das sich nur in zugeschmolzenen Röhren unverändert erhält. Beschrieben sind CH_3BiO und $(CH_3)_2BiOH$. MARQUARDT.

d) Ueber aromatische Wismutverbindungen mit fünfwertigem Wismut: A. MICHAELIS (*Ber.* **30**, (1897) 2821), A. GILLMEISTER (*Ber.* **30**, (1897) 2843).

e) *Trimethyl- und Triäthylphosphinoxydwismuttrijodid.* $2(CH_3)_3PO,HBiJ_4$ bzw. $2(C_2H_5)_3PO,HBiJ_4$: PICKARD u. KENYON (*J. Chem. Soc.* **89**, (1906) 262; *C.-B.* **1906**, I, 1484).

Wismut und Kalium.

Uebersicht: I. *Wismutkalium*, S. 1019. — II. *Kaliumbismutat.* $KBiO_3$?, S. 1020. III. $3KNO_2,Bi(NO_2)_3,H_2O$, S. 1021. — IV. *Wismut, Kalium und Schwefel.* A. Kaliumsulfobismutite, S. 1021. — B. Kaliumthiosulfat-Wismutthiosulfat, S. 1022. — C. Kaliumsulfat-Wismutsulfate, S. 1022. — V. *Wismut, Kalium und Selen*, S. 1023. — VI. *Wismut, Kalium und Halogene.* A. Kaliumfluorid-Wismutrifluorid, S. 1023. — B. Kaliumfluorbismutat?, S. 1023. — C. Kaliumchlorid-Wismuttrichloride, S. 1023. — D. Ammoniumkaliumchlorid-Wismuttrichlorid, S. 1024. — E. Kaliumbromid-Wismuttribromid, S. 1024. — F. Kaliumbromid-Wismuttrichloride bzw. Kaliumchlorid-Wismuttribromide, S. 1025. — G. Kaliumjodid-Wismuttrijodide, S. 1025. — III. *Wismut, Kalium und Kohlenstoff.* A. Kaliumwismutacetat?, S. 1026. — B. Kaliumwismutoxalat, S. 1026. — C. Kaliumwismuttartrate, S. 1026. — D. Kaliumwismutrhodanide, S. 1028.

I. Wismutkalium. — a) 4 Vol. Bi-Pulver legieren sich leicht mit 1 Vol. Kalium beim Erhitzen bis zum F. des letzteren Metalles zu einem spröden leicht schmelzbaren Gemische von feinblätterigem Gefüge; dieses oxydiert

sich an der Luft und wird von W. und verd. Säuren mit Heftigkeit zersetzt. GAY-LUSSAC und THÉNARD. Nach MARX (*Schw.* 58, (1830) 463) ist die auf diese Weise unter Feuererscheinung sich bildende Legierung zinnweiß und feinkörnig; sie dehnt sich nach dem Schmelzen beim Erstarren nicht aus; schmilzt man sie in einem eisernen Löffel, so wird dieser durchlöchert. MARX. — b) Man glüht ein mit Kohle bedecktes Gemenge von Bi und Weinstein (gleiche Teile) in einem bedeckten Tiegel zwei Stunden lang heftig, VAUQUELIN (*Schw.* 21, (1817) 221), oder ein Gemenge von Bi (120 T.) mit verkohltem Weinstein (60 T.) und KNO_3 (1 T.). SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 21, (1822) 200). Das von SERULLAS dargestellte Wismutkalium sprüht beim Schneiden mit Schere Funken; es schmilzt und verbrennt lebhaft, wenn man es zerstößt, und dreht sich auf mit W. bedecktem Hg. 10 T. Bi geben mit 5 T. verkohltem Weinstein und 1 T. Kienruß eine pyrophorische M., welche sich beim Uebergießen mit W. entzündet. SERULLAS. — Alkalimetallhaltiges Bi ist weniger rot als das reine Bi und auf dem Bruche grau; schmilzt man es bei Luftzutritt, so oxydiert sich das K und sammelt sich als KOH auf der Oberfläche an. MÉHU (s. S. 938). Bi und K legieren sich unter starker Wärmeentw. mit einander und bilden vier Verbb., deren Zus. sich nach der thermischen Analyse ergibt zu KBi_2, K_3Bi (in zwei Modifikationen αK_3Bi und βK_3Bi), K_3Bi_2 (?) und K_9Bi_7 (?). D. P. SMITH (*Z. anorg. Chem.* 56, (1907) 125).

II. Wismut, Kalium und Sauerstoff. *Kaliumbismutat.* $KBiO_3$ (?). — Vgl. S. 961 u. 967. — Ist in reinem Zustande bis jetzt nicht bekannt, scheint aber bei der Einw. von Cl auf in KOH verteiltes Bi_2O_3 zu entstehen. HOFFMANN (s. S. 967) erhielt durch wiederholte Behandlung von Bi_2O_3 in KOH mit Cl Körper, denen er allgemein die Formel $2KBiO_3,nBi_2O_5$ beilegt. MUIR, sowie MORATH u. LORCH (s. S. 964) konnten auf dem von HOFFMANN angegebenen Wege nicht zu diesen Körpern gelangen. — Das von ANDRÉ (s. S. 963) beschriebene Bismutat $KBiO_3,HBiO_3$ konnten MORATH und LORCH nach der von ANDRÉ mitgeteilten Methode nicht erhalten. — Nach DEICHLER (*Z. anorg. Chem.* 20, (1899) 104) erhält man fast reines, homogenes Kaliumbismutat durch Elektrolyse einer Suspension von Bi_2O_3 in KOH, der etwas KCl zugesetzt ist. Zur Darst. verwendet man am besten auf je 10 g Bi_2O_3 150 g Kalilauge, D. 1.42 bis 1.45, und 15 g KCl. Die günstigste Temperatur ist einige Grad unter dem Sdp. der Lauge. Man elektrolysiert unter öfterem Umrühren bei einer Stromdichte $D = 2$ bis 3.10^{-2} Amp./cm^2, bis der größte Teil des suspendierten Oxyds sich niedergeschlagen hat. Das Kaliumbismutat scheidet sich an der Anode als dunkelroter festhaftender Nd. ab. Verwendet man statt der Lauge vom D. 1.4 eine solche vom D. 1.37, so bildet sich nur sehr wenig Kaliumbismutat, aber das suspendierte Oxyd bleibt nicht gelb, sondern wird allmählich braun und besteht dann angeblich aus Bi_2O_4. DEICHLER. GUTBIER u. BÜNZ (*Z. anorg. Chem.* 48, (1906) 162, 294) konnten aber nach DEICHLER's Methode niemals ein homogenes Produkt erhalten, das als Kaliumbismutat bezeichnet werden könnte. Nach DEICHLER wird das Kaliumbismutat schon beim Waschen mit W. unter Sauerstoffverlust zersetzt.

Kaliumwismutbismutate verschiedener Zus. entstehen nach BUCHOLZ u. BRANDES, JACQUELAIN, STROMEYER beim Zusammenschmelzen von Bi_2O_3 mit KOH bei Luftzutritt (vgl. S. 962), sowie bei der Einw. von Cl auf in KOH verteiltes Bi_2O_3. Von den späteren Autoren konnten Körper, welche die von jenen angegebene Zus. zeigten, nicht dargestellt werden. — Die geringe Löslichkeit der Wismutsäure in KOH s. S. 968). Vgl. auch „Natriumbismutat" unter „Wismut u. Natrium".

	Berechnet von Deichler	Deichler.		Gutbier u. Bünz.
K_2O	15.9	14.9	16.12	10.60 bis 13.60
Bi_2O_3	78.6	77.2	76.98	76.67 „ 78.91
2O	5.4	5.09	5.17	0.78 „ 5.06
H_2O		3.07	2.89	3.09 „ 6.02
	99.9	100.26	101.16	

Das Wasser haftet äußerst fest und hartnäckig und ist selbst durch achttägiges Trocknen im Vakuum über P_2O_5 oder H_2SO_4 nicht zu entfernen. Deichler.

III. Wismut, Kalium und Stickstoff. *Kaliumwismutnitrit.* $3KNO_2,Bi(NO_2)_3,H_2O$. — Vgl. S. 969. — Man leitet in eine Suspension von BiO(OH) in konz. KNO_2-Lsg. so lange nitrose Dämpfe ein, bis in dem orangefarbenen Nd. keine weißen Partikeln mehr zu sehen sind. Der Nd. muß rasch getrocknet werden, da er in feuchtem Zustande O absorbiert. — Orangefarbenes, kristallinisches, schwach fluoreszierendes Pulver. Wird durch W. zersetzt, ist aber bei gewöhnlicher Temperatur beständig und detoniert nicht bei Schlag. W. C. Ball (*J. Chem. Soc.* **87**, (1905) 761).

			Ball.	
K	18.96	19.09	19.06	
Bi	33.5	34.1	33.8	
NO_2	44.6	44.3	44.2	44.6
H_2O	2.9	2.5	2.8	
$3KNO_2,Bi(NO_2)_3,H_2O$	99.96	99.99	99.86	

IV. Wismut, Kalium und Schwefel. A. *Kaliumsulfobismutite.* a) *Basisches.* $K_8Bi_2S_7$. — Durch H_2S gefälltes Bi_2S_3 löst sich leicht in einer Lsg. von K_2S zu einer roten Fl., welche beim Erwärmen und Konzentrieren noch mehr Sulfid zu lösen vermag; beim Erkalten scheidet sich alsdann das Salz aus. Wegen ihrer großen Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit können die Kristalle nur durch Aufstreichen auf scharf getrockneten Thon von der Mutterlauge befreit werden. — Rötlichgelbe, stark glänzende und lichtbrechende, rhomboedrische, sehr gut ausgebildete Kristalle. Verwittert in trockener Luft. An der Luft werden die Kristalle oberflächlich schwarz infolge der Ausscheidung von Bi_2S_3; der Glanz bleibt bestehen. Wird von W. sogleich zersetzt. Auch die Mutterlauge wird durch Zusatz von nur wenig W. sogleich schwarz gefällt. — Analysen sind nicht angegeben. Ditte.

b) *Kaliummetasulfobismutit.* $KBiS_2$. — 1. Man schmilzt Bi (1 T.) mit S und K_2CO_3 (je 6 T.) zusammen und erhitzt so lange, bis die M. ruhig fließt. Beim Auslaugen der erkalteten Schmelze mit W. bleibt das Sulfobismutit zurück. R. Schneider (*Pogg.* **136**, (1869) 464); Hilger u. van Scherpenberg (*Mitteil. aus dem Erlanger Pharm. Institut*, II, 4 u. 7). — 2. Bildet sich beim Zusammenschmelzen von Bi_2O_5 mit Kaliumpolysulfid. Beim Behandeln der Schmelze mit W. bleibt das Sulfosalz zurück. Hilger u. van Scherpenberg. — 3. Beim Schmelzen von Bi_2O_3 mit KCNS bildet sich unter Gasentwicklung mikrokristallinisches Bi_2S_3, nach langem, intensivem Erhitzen $KBiS_2$. Milbauer (*Z. anorg. Chem.* **42**, (1905) 441; *C.-B.* **1905**, I, 358).

Kleine, hellstahlgraue, lebhaft metallglänzende Kristallnadeln, welche häufig kammförmige Aggregate bilden. Die kleineren Kristalle zeigen meist eine oktaedrische Zuspitzung. Ist luftbeständig. Läßt sich bei Luftabschluß ziemlich stark ohne Zers. erhitzen. Verwandelt sich beim Erhitzen an der Luft unter schwachem Erglimmen in ein Gemenge von K_2SO_4 und Wismutsulfat. Beim Erhitzen in einem Strom von H entsteht unter Entw. von H_2S ein Gemenge von metallischem Bi und K_2S, und zwar wird bei längerem Erhitzen das Bi vollständig reduziert. HCl löst unter Entw. von H_2S. Schneider.

		Berechnet von WEINLAND.	SCHNEIDER. Nach 1).	VAN SCHEERPENBERG. Nach 1).	Nach 2).
K	39.136	12.57	12.54	12.4	13.0
Bi	208.0	66.83	66.49 bis 66.98	67.08	66.7
2S	64.13	20.60	21.09	19.4	20.9
$KBiS_2$	311.3	100.00		98.9	100.6

B. *Kaliumthiosulfat-Wismutthiosulfat.* $3K_2S_2O_3,Bi_2(S_2O_3)_3$, *mit* 1 *bzw.* 2 *Mol.* H_2O. — Vgl. S. 980 und 984. — 1. Wird aus der alkoholischen Lsg. des Natriumdoppelsalzes (s. unter „Wismut und Natrium") durch KCl gefällt. Enthält 2 Mol. H_2O. CARNOT (*Compt. rend.* 83, (1876) 338). — 2. Man löst 10 g Bi_2O_3 in 30 ccm HCl und setzt zu dieser Lsg. solche von 9 g KCl in 20 ccm W. und von 30 g $Na_2S_2O_3$ in 50 ccm W. rasch hinzu. Waren die Lsgg. vorher auf ca. 8° abgekühlt, so scheiden sich sofort Kristalle ab. Man setzt noch 250 ccm A. hinzu, der mit 20 ccm konz. HCl angesäuert ist (um die B. von BiOCl zu vermeiden). Der voluminöse Nd. wird abgesaugt, mit A. gewaschen, dem etwas konz. HCl zugesetzt ist, dann in der hinreichenden Menge W. gelöst und aus der filtrierten Lsg. mit A. gefällt. Enthält 1 Mol. H_2O. Es ist als $K_3Bi(S_2O_3)_3,{}^1/_2H_2O$ zu formulieren, in welchem $[Bi(S_2O_3)_3]'''$ als komplexes Anion fungiert. HAUSER (*Z. anorg. Chem.* 35, (1903) 4). — Zeisiggelbes Pulver oder auch gelbgrüne Nadeln. Ist trocken ziemlich beständig, feucht verändert es sich rasch. Kann bei 100° ohne Zers. getrocknet werden. Löst sich in W. mit grünlicher Farbe. A. CARNOT. 100 ccm der bei 2° gesättigten Lsg. enthalten 3.5 g, der bei 18° gesättigten Lsg. ca. 7 g des Salzes. Bei letzterer Temperatur zersetzen sich aber die Lsgg. schon ziemlich rasch. Weit haltbarer als die Lsgg. des Salzes in reinem W. sind solche in manchen Alkalisalzen. $Na_2S_2O_3$-Lsg. nimmt wesentlich größere Mengen auf als W. Die Lsgg. reagieren neutral und bleiben auch beim äußersten Verdünnen klar; man erhält aus ihnen durch Fällen mit A. wieder das ursprüngliche Salz. — In der wss. Lsg. des Salzes läßt sich das Thiosulfat nicht mit J titrieren, wohl aber in der Lsg. des Salzes in KJ-Lsg. Geht im Vakuum über P_2O_5 in wasserfreies Salz über, ohne Farbe und Aussehen zu verändern. O. HAUSER. — Ueber den Nachweis des K als Kaliumwismutthiosulfat: CARNOT (*Ber.* 9, (1876) 1434); G. CAMPARI (*Z. anal. Chem.* 23, (1884) 60); C. PAULY (*Pharm. C.-H.* [2] 8, (1887) 187); WEBER (*Z. anal. Chem.* 36, (1897) 512).

	Berechnet für $K_3Bi(S_2O_3)_3.{}^1/_2H_2O$.	HAUSER.
K	17.48	17.37
Bi	31.07	31.1
S	28.66	28.60
H_2O	1.3	0.9

CARNOT gibt keine Analysen an.

C. *Kaliumsulfat-Wismutsulfate.* — a) $K_2SO_4,Bi(OH)SO_4$ (Kaliumsulfat-Bismutoylsulfat). Vgl. S. 982. — Beim Versetzen einer verd. Lsg. von $Bi(NO_3)_3$ mit K_2SO_4 werden Ndd. gefällt, deren Zus. zuweilen derjenigen von a) entspricht, zum Teil aber auch davon abweicht. — Weißes Pulver. HEINTZ (*Pogg.* 63, (1844) 82).

		Berechnet von WEINLAND.	HEINTZ.	
$2K_2O$	188.54	19.03	16.96	17.33
Bi_2O_3	464.0	46.83	48.13	49.54
$4SO_3$	320.24	32.32	32.05	31.79
H_2O	18.0075	1.82		
$K_2SO_4,Bi(OH)SO_4$	990.8	100.00		

b) $KBi(SO_4)_2$. — Bildet sich beim Erhitzen von $KCl,BiCl_3,H_2O$ (s. unten) mit konz. H_2SO_4. — Nadelförmige oder tafelförmige, glänzende Kriställchen. Ist unl. in k. W. Wird von sd. W. unter Abscheidung von Bismutylsulfat (s. S. 982) zersetzt. REMSEN u. BRIGHAM (*Am. Chem. J.* 14, (1892) 170).

		Remsen u. Brigham.	
K	8.91	8.99	8.98
Bi	47.36	47.44	47.77
SO_4	43.72	43.46	44.10
$KBi(SO_4)_2$	99.99	99.89	100.85

c) $K_3Bi(SO_4)_3$. — Man fällt eine konz. Lsg. von $Bi(NO_3)_3$ mit überschüssigem K_2SO_4 oder $KHSO_4$. Ist die $Bi(NO_3)_3$-Lsg. weniger konz. und das K_2SO_4 nicht in großem Ueberschuß, so scheiden sich Doppelsalze von wechselnder Zus. aus. Man trocknet den Nd. durch Aufstreichen auf Thon. — Weißes Pulver. Heintz. Behrens (*Z. anal. Chem.* **30**, (1891) 135 u. 163) beschreibt ein Kaliumwismutsulfat, dessen Zus. er nicht angibt, welches aber nach seiner Bildungsweise sowohl C, a) als C, c) sein kann, als farblose, hexagonale Scheibchen, welche langsam zu sternförmigen, rhomboedrischen Gebilden ({100}, {22$\bar{1}$}, {111}) von 30 bis 60 μ auswachsen.

		Berechnet von Weinland.	Heintz.	
$3K_2O$	282.82	23.05	24.32	23.81
Bi_2O_3	464.0	37.81	36.42	37.44
$6SO_3$	480.36	39.14	39.09	39.36
$2K_3Bi(SO_4)_3$	1227.2	100.00	99.83	100.61

V. Wismut, Kalium und Selen. *Kaliummetaselenobismutit.* $KBiSe_2$. — Vgl. S. 985. — Man schmilzt Bi (1 T.) mit Se und K_2CO_3 (je 9 T.) zusammen und laugt die erkaltete Schmelze zunächst mit W., dann mit verd. KOH und schließlich wieder mit W. aus; dabei bleibt das Salz zurück. — Schwarzes, metallglänzendes, kristallinisches Pulver. Ist unl. in k. verd. HCl; löst sich darin beim Erhitzen unter Entw. von H_2Se. Hilger u. van Scherpenberg.

		Berechnet von Weinland.	van Scherpenberg.
K	39.136	9.66	
Bi	208.0	51.32	51.7 bis 52.34
2Se	158.14	39.02	37.9
$KBiSe_2$	405.3	100.00	

VI. Wismut, Kalium und Halogene. A. *Kaliumfluorid-Wismuttrifluorid.* — $BiFl_3$ löst sich zwar in einer h. konz. Lsg. von KFl, aber weder beim Verdampfen, noch beim Versetzen der Lsg. mit A. scheiden sich Salze einer bestimmten Zus. aus. v. Helmolt. Vgl. das Ammoniumsalz, S. 987.

B. *Kaliumfluorbismutat?* — Kaliumbismutat verhält sich gegen HFl im allgemeinen wie die Wismutsäure (s. S. 987), nur wird bei der Fällung der HFl-sauren Lsg. mit Ae. ein höheres Wismutoxyd mit einem beträchtlichen Gehalte an K und Fl erhalten, welches vielleicht ein mit KFl verbundenes Wismutoxyfluorid ist. Die Zus. desselben ist wechselnd; es enthält nicht sämtliches Bi in fünfwertiger Form. Weinland u. Lauenstein (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 48).

C. *Kaliumchlorid-Wismuttrichloride.* a) $KCl,BiCl_3,H_2O$. — Man löst 2.5 Mol. Bi_2O_3 und 2 Mol. KCl in HCl und verdampft die Lsg. bis zur Sirupdicke, worauf sich das Doppelsalz in faserförmigen, konzentrisch gruppierten Nadeln ausscheidet. Man trocknet es durch Aufstreichen auf Thon. War die Lsg. nicht konz. genug, so kristallisiert $2KCl,BiCl_3,2^1/_2H_2O$ (s. unten) aus. Ist luftbeständig. Verliert über $CaCl_2$ die Hälfte des Kristallwassers, den Rest nicht unter 105°. Bei einer 140° übersteigenden Temperatur beginnt das Salz sich zu zersetzen. Kann aus einer starken Lsg. von $BiCl_3$ umkristallisiert werden. Aus seiner Lsg. in HCl scheidet sich $2KCl,BiCl_3,2^1/_2H_2O$ (s. unten) aus. Wird durch konz. H_2SO_4 in $KBi(SO_4)_2$ verwandelt. J. Remsen u. P. Brigham (*Am. Chem. J.* **14**, (1892) 164).

		Remsen u. Brigham.		
K	9.62	9.96	9.66	
Bi	51.11	51.01	51.25	51.39
Cl	34.85	35.31	35.32	
H_2O	4.43	4.52		3.67
$KCl,BiCl_3,H_2O$	100.01	100.80		

b) $2KCl,BiCl_3$. α) *Wasserfrei.* — 1. Man bringt in das eine Ende einer schwer schmelzbaren Glasröhre metallisches Bi, erhitzt auf ca. 250° und leitet trockenes Cl darüber. Das gebildete $BiCl_3$ wird vom Cl mit fortgeführt an das andere Ende des Rohres, in dem sich eine Reihe von Schiffchen mit KCl befindet, die auf dunkle Rotglut erhitzt sind. Unter Braunfärbung verbindet sich KCl mit $BiCl_3$ zu einer geschmolzenen Masse. — Zerfließliche, bernsteingelbe, kristallinische M. Wird durch W. unter B. von BiOCl zersetzt. Die Lsg. des Salzes in HCl liefert b, β). Aloy u. Frébault (*Bull. soc. chim.* [3] **35**, (1906) 397). — 2. Von Arppe erhalten wie b, β) (s. unten).

	Berechnet von Aloy u. Frébault.	Aloy u. Frébault.		Arppe.
K	16.8	16.6	16.4	16.76
Bi	44.9	44.7	44.8	45.26
Cl	38.3	38.3	38.4	38.13
$2KCl,BiCl_3$	100.0	99.6	99.6	100.15

β) *Mit $2^1/_2$ Mol. H_2O.* — Kristallisiert aus Lsgg. von $BiCl_3$ und KCl im molekularen Verhältnis von 1:1, Rammelsberg (*Pogg.* **106**, (1859) 145), 1:2, Jacquelain (*Ann. Chim. Phys.* [2] **66**, (1838) 113), 1:3, Remsen u. Brigham, 4:3, Arppe auch Remsen u. Brigham (vgl. C, a). — Die B. des Salzes beim Verhältnis 1:1 wird auch durch die Beobachtung von Remsen u. Brigham bestätigt, daß man aus einer Lsg. von C, a) in HCl b, β) erhält. Vgl. auch oben unter b, α). — Zur Darst. löst man Bi unter Zusatz von HNO_3 in HCl, vertreibt die freie Säure, setzt 1 Mol. KCl auf 1 Mol. $BiCl_3$ hinzu und läßt bei mäßiger Wärme verdunsten. Rammelsberg. Enthält $2^1/_2$ Mol. H_2O, Rammelsberg, Jacquelain, 2 Mol., Remsen u. Brigham, ist wasserfrei, Arppe (vgl. oben α). — Farblose, tafelförmige Kristalle. Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.6873 : 1 : 1.7979. Dicktafelige Kombination von c{001}, o{011}, m{110}, g{011}, k{013}. c vorherrschend. (110):(1$\bar{1}$0) = *69°0'; (111):(110) = *17°30'; (111):(1$\bar{1}$1) = 65°24'; (111):($\bar{1}$11) = 103°38'; (001):(011) = 60°55; (001):(013) = 30°56'. Spaltbar nach c. Rammelsberg (*Hdbch. Kryst. Chem.* **1855**, 215); Groth (*Chem. Kryst.* **1906**, I, 431). — Ist luftbeständig. Verliert im Exsikkator kein W., gibt bei 100° das W. vollständig ab. Brigham. Wird von W. zersetzt unter Abscheidung von BiOCl. Rammelsberg. Läßt sich aus mäßig konz. HCl unzersetzt umkristallisieren. Brigham.

		Berechnet von Weinland.	Jacquelain.	Rammelsberg.		Remsen u. Brigham.	
2K	78.27	15.39	15.22	15.22	2K	15.66	15.49
Bi	208.0	40.90	41.70	41.27	Bi	41.63	41.57
5Cl	177.26	34.86	34.84		5Cl	35.48	35.51
$2.5H_2O$	45.0175	8.85	8.24		$2H_2O$	7.20	7.18
$2KCl,BiCl_3,2^1/_2H_2O$	508.5	100.00	100.00		$2KCl,BiCl_3,2H_2O$	99.97	99.75

c) $3KCl,BiCl_3$? — Scheidet sich nach Arppe aus einer Lsg. von ein Mol. Bi_2O_3 und zwei Mol. KCl in rhombischen Tafeln aus; berechnet: 38.65% Bi, 21.82% K, 39.53% Cl; gefunden: 39.77% Bi, 22.09% K, 38.52% Cl. Arppe. Aus einer Lsg. der Komponenten in demselben Verhältnis erhielten Rammelsberg sowie Remsen u. Brigham das Salz $2KCl,BiCl_3,2^1/_2H_2O$; desgleichen die beiden letzteren Autoren aus einer solchen der Chloride ein Verhältnis 1:3 und aus Lsgg., welche noch mehr KCl enthielten. In letzterem Falle kristallisiert zuerst KCl und dann b, β). Brigham.

D. *Ammonium-Kaliumchlorid-Wismuttrichlorid.* $2NH_4Cl,KCl,BiCl_3$? — Kristallisiert aus Lsgg. der Komponenten in der Formel entsprechender Menge. — Rhomboidale Tafeln. — Berechnet: 42.89% Cl; gefunden: 41.5% Cl. Dehérain (*Bull. soc. chim.* **1862**, 27).

E. *Kaliumbromid-Wismuttribromid.* $2KBr,BiBr_3$. — Darst. analog der von $2KCl,BiCl_3$ (s. oben C, b, α). Trockene Br-Dämpfe werden mit Hilfe von CO_2 über geschmolzenes Bi geleitet, das gebildete $BiBr_3$ über KBr, das auf Rotglut erhitzt ist. Man läßt im CO_2-Strom erkalten. — Deutlich kristallinische M., stärker gefärbt als $2KCl,BiCl_3$. Beim Erhitzen wird es dunkelgelb, dann braunrot und schmilzt bei ca. 600°, ohne Dämpfe

auszustoßen. W. zersetzt unter B. von BiOBr. ALOY u. FRÉBAULT (*Bull. soc. chim.* [3] **35**, (1906) 398).

	Berechnet.	ALOY u. FRÉBAULT. Gefunden.	
Bi	30.4	29.9	30.0
Br	58.2	58.4	58.9

F. *Kaliumbromid-Wismuttrichloride* bzw. *Kaliumchlorid-Wismuttribromide.* — Vgl. die entsprechenden Verbb. des Sb (S. 796). — a) $K_2BiBrCl_4$. — Kristallisiert aus einer Lsg. von ein Mol. $BiCl_3$ und 1 Mol. KBr. — Analysen sind nicht angegeben. E. FIELD (*Chem. N.* **67**, (1893) 157).

b) $K_2BiClBr_4$. — Scheidet sich aus einer Lsg. von 1 Mol. $BiBr_3$ und 1 Mol. KCl aus. — Analysen sind nicht angegeben. — FIELD. Vgl. Ammoniumchlorid-Wismuttribromid (S. 999).

c) $2KBr,BiCl_3,1^1/_2H_2O$. — Scheidet sich aus einer Lsg. von $BiBr_3$ in einer gesättigten Lsg. von KCl über H_2SO_4 aus. — Gelbe prismatische Kristalle. Berechnet: 18.35% Cl, 27.59% Br, 4.66% H_2O; gefunden: 18.25 bis 18.4% Cl, 27.5 bis 28.37% Br, 4.94 bis 5.6% H_2O. R. W. ATKINSON (*J. Chem. Soc.* **43**, (1883) 289).

G. *Kaliumjodid-Wismuttrijodide.* a) $KJ,2BiJ_3$. — Scheidet sich aus einer Lsg. des, wie unter G, b) beschrieben, zu erhaltenden Salzes (oder Salzgemisches) in Essigester beim Verdunsten aus. — Schwarze, nadelförmige Kristalle des rhombischen Systems. L. ASTRE (*Compt. rend.* **110**, (1890) 525).

		Berechnet von WEINLAND.	ASTRE.
K	39.136	2.91	2.5 (Mittel)
2Bi	416.0	30.97	32.6 „
7J	888.05	66.12	64.8 „
$KJ,2BiJ_3$	1343.2	100.00	99.9

Die Uebereinstimmung der berechneten mit den gefundenen Zahlen ist mangelhaft, doch läßt sich aus den letzteren keine einfache Formel berechnen. A. HILGER.

b) KJ,BiJ_3,H_2O. — Bildet sich bei der Einw. von J auf Bi in einer gesättigten Lsg. von KCl. — Braunschwarze, prismatische Kristalle, isomorph mit dem entsprechenden NH_4-Salz (s. S. 1004). Gefunden: 27.38% Bi; berechnet: 26.92% Br. NICKLÈS (*J. Pharm.* [3] **40**, 324). Nach ASTRE stellen diese Kristalle das Salz G, a) dar.

c) $3KJ,2BiJ_3,2H_2O$. — 1. Man läßt eine Mischung von J (1.5 Mol.), KJ (2 Mol.) und überschüssigem Bi mit W. (50 ccm) zwei Monate lang unter häufigem Umschütteln stehen und kristallisiert alsdann das gebildete Salz aus Essigester um. — Quadratische Prismen, welche sich konzentrisch um einen Punkt lagern. CH. ASTRE (*Compt. rend.* **110**, (1890) 1137). — 2. Ein Salz von derselben Zus. entsteht nach ARPPE (*Pogg.* **64**, (1845) 250) beim Verdampfen der Fl., welche durch Zers. von BiJ_3 mit einer Lsg. von KJ entsteht. Es bildet dünne, rhombische Tafeln. ARPPE.

		Berechnet von WEINLAND.	ARPPE. Nach 2).	ASTRE. Nach 1).
3K	117.41	6.86	7.70	6.4
2Bi	416.0	24.31	24.48	24.0
9J	1141.78	66.73	65.05	66.0
$2H_2O$	36.015	2.10	2.77	2.8
$3KJ,2BiJ_3,2H_2O$	1711.2	100.00	100.00	99.2

d) $2KJ,BiJ_3$. — Man fügt zu einer Lsg. von ein Mol. BiJ_3 in Essigester 3 Mol. KJ, schüttelt längere Zeit, filtriert und läßt verdunsten. — Braune, tafelförmige Kristalle des tetragonalen Systems. ASTRE.

		Berechnet von WEINLAND.	ARPPE.
2K	78.27	8.50	8.8
Bi	208.0	22.59	23.2
5J	634.32	68.91	68.0
$2KJ,BiJ_3$	920.6	100.00	100.0

e) $3KJ,BiJ_3$. — Ein Mol. $Bi(NO_3)_3$ wird mit 4 Mol. KJ und 50 ccm W. verrieben; nach Verdunstung des W. behandelt man den Rückstand

mit Essigester, welcher das Doppelsalz aufnimmt. — Rubinrote Platten des monoklinen Systems. ASTRE.

		Berechnet von WEINLAND.	ARPPE.
3K	117.41	10.81	10.80
Bi	208.0	19.14	19.20
6J	761.18	70.05	69.35
$3KJ,BiJ_3$	1086.6	100.00	99.35

f) $4KJ,BiJ_3$. — Bleibt beim Erhitzen von $4KJ,BiJ_3,\frac{1}{2}HJ$ (s. unten) zurück. — Rotes Pulver. ARPPE.

		Berechnet von WEINLAND.	ARPPE.
4K	156.54	12.50	12.23
Bi	208.0	16.60	17.33
7J	888 05	70.90	70.04
$4KJ,BiJ_3$	1252.6	100.00	99.60

g) $4KJ,BiJ_3,\frac{1}{2}HJ$? — Zu einer Lsg. von BiJ_3 in HJ fügt man KJ hinzu und konzentriert; zuerst scheidet sich KJ aus und dann das Doppeljodid. — Sehr kleine schwarze Kristalle. Verliert beim Erwärmen J unter Uebergang in f); Verlust an J gefunden: 4.63%; berechnet: 4.82%. Löst sich in einer geringen Menge Wasser. ARPPE. Eine Lsg. von BiJ_3 in KJ dient als Reagens auf Alkaloide. DRAGENDORFF. KRAUT. Vgl. S. 1003. Eine Lsg. von 1 g Cinchoninnitrat und 20 g KJ in 100 g W. erzeugt in einer Lsg. von $Bi(NO_3)_3$ noch in einer Verdünnung von 1 : 500000 einen orangegelben Nd. LÉGER (*Bull. soc. chim.* [2] 50, (1888) 91; *J. B.* 1888, 2555). Zur Darst. des Reagenses löst man 80 g basisches Wismutnitrat in 200 ccm HNO_3, D. 1.18, und ferner 272 g KJ in wenig W. und gießt die Bi-Lsg. in die KJ-Lsg.; der hierbei zunächst entstehende Nd. löst sich wieder. Man kühlt stark ab, damit das KNO_3 auskristallisiert, beseitigt dieses und füllt zum Liter auf. KRAUT.

VII. Wismut, Kalium und Kohlenstoff. A. *Kaliumwismutacetat?* — Doppelacetate des Bi und der Alkalien konnten nicht dargestellt werden. ROSENHEIM u. VOGELSANG (*Z. anorg. Chem.* 48, (1906) 216).

B. *Kaliumwismutoxalat.* $K_2C_2O_4,Bi_2(C_2O_4)_3$ *mit* $9\frac{1}{2}$ *bzw.* 10 *Mol.* H_2O. — Wismutoxalat (s. S. 1011) wird mit einer 20%igen Lsg. von $K_2C_2O_4$ gekocht. Die heiß filtrierte Lsg. scheidet beim Erkalten kleine weiße Kristalle von B) aus. L. in HCl. Die von SOUCHAY u. LENSSEN (*Ann.* 105, (1858) 245) beschriebenen Salze $7K_2C_2O_4,Bi_2(C_2O_4)_3,24H_2O$ und $11K_2C_2O_4,Bi_2(C_2O_4)_3,24H_2O$ sind wahrscheinlich Gemenge von B) mit $K_2C_2O_4$. ALLAN u. DE LURY (*J. Am. Chem. Soc.* 25, (1903) 728; *C.-B.* 1903, II, 658). — Vgl auch ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* 20, (1899) 306).

		ALLAN u. DE LURY.
K	7.69	7.69
Bi	40.94	40 91
C_2O_4	34.56	34.54
H_2O	16.81	(16.86)
$K_2C_2O_4.Bi_2(C_2O_4)_3,9\frac{1}{2}H_2O$	100.00	100.00

			ROSENHEIM.	
K_2O	94	9.19	9.16	9.06
Bi_2O_3	466	45.22	45.14	45.16
$4C_2O_3$	288	28.07	28.28	28.25
$10H_2O$	180	17.55		
$K_2O,Bi_2O_3,4C_2O_3,10H_2O$	1028	100.00		

C. *Kaliumwismuttartrate.* a) $KBi_3H_{10}C_4O_{18}$. — 1. Setzt man zu einer Lsg. von 2 Mol. Weinsäure und ca. 12 Mol. KOH in ungefähr der fünffachen Menge W. in kleinen Anteilen unter Erhitzen 3 Mol. kristallisiertes $Bi(NO_3)_3$, so scheidet sich aus der zuerst klaren Lsg. ein mikrokristallinisches, in W. ll. Pulver aus. Aus dem Filtrate erhält man beim Erkalten eine weitere Ausbeute desselben Stoffes. — 2. Man trägt bei gewöhnlicher Tem-

peratur 1 Mol. Wismuttartrat $Bi(H_4C_4O_6)_2H_5C_4O_6,2H_2O$ (s. S. 1013) in eine konz. Lsg. von 6 Mol. KOH ein, worin es sich beim Umrühren klar löst. Beim Stehen der Lsg. über H_2SO_4 scheidet sich das Salz kristallinisch aus. — Mkr. prismatische Kristalle. Leicht und ohne Zers. in W. und Alkali l. Die Lsg. des Salzes gibt mit Erdalkalimetall- und Schwermetallsalzlsgg. amorphe Ndd. und läßt bei Zusatz von NH_4Cl $Bi(OH)_3$ ausfallen. Ueber das Drehungsvermögen der Verb. in wss. Lsg. s. das Original. Strukturformel wahrscheinlich COOK—CHOBiO—CHOBiO—COOBiO,$4H_2O$. ROSENHEIM u. VOGELSANG (*Z. anorg. Chem.* **48**, (1906) 208).

		ROSENHEIM u. VOGELSANG.
K	4.19	4.50 bis 4.89
Bi	67.22	66.38 „ 66.86
C	5.18	4.87 „ 5.77
H	1.08	0.90 „ 1.28
O	22.33	21.49 „ 22.88
$KBi_3H_{10}C_4O_{13}$	100.00	

b) $K(BiO)H_4C_4O_6,\frac{1}{2}H_2O$. — Wird nach BAUDRAN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 554) erhalten, wenn man auf Wismutweinsäure (s. S. 1013) die berechnete Menge KOH einwirken läßt. — Kristalle ähnlich denen des Antimonbrechweinsteins. Berechnet Bi_2O_3: 55.680%; gefunden: 56.375%. BAUDRAN. — ROSENHEIM u. VOGELSANG (*Z. anorg. Chem.* **48**, (1906) 205) konnten die Angaben BAUDRAN's nicht bestätigen.

c) $KBiH_2C_4O_6$. — Man kocht Weinstein mit W. und überschüssigem BiO(OH) (dargestellt durch Digestion von „Magisterium Bismuti" mit KOH), dampft das klare, etwas dickflüssige Filtrat, welches nicht durch W., aber durch starke Mineralsäuren getrübt wird, im Wasserbade ab und sammelt das sich absetzende schwere weiße Kristallpulver. — Wird durch W. zersetzt und liefert ein saures, Bi-freies, anfangs trübes und sich nach einiger Zeit klärendes Filtrat. A. SCHWARZENBERG (*Ann.* **61**, (1847) 244). Das bei 100° getrocknete Salz ist $KBiH_2C_4O_6$. SCHIFF. S. auch FRISCH (*N. Br. Arch.* **131**, 186). ROSENHEIM u. VOGELSANG (*Z. anorg. Chem.* **48**, (1906) 205) konnten die Verb. nach SCHWARZENBERG's Angaben nicht erhalten.

			SCHWARZENBERG.
$\frac{1}{2}K_2O$	47.2	11.86	12.22
$\frac{1}{2}Bi_2O_3$	237	59.52	58.94
4C	48	12.05	12.16
2H	2	0.50	0.59
4O	64	16.07	16.09
$KBiH_2C_4O_6$	398.2	100.00	100.00

d) $K_2BiH_3C_4O_7$. — Aus einer filtrierten Lsg. von 1 Mol. Weinsäure, 1 Mol. $Bi(NO_3)_3$ und 5 Mol. KOH kristallisiert beim Einengen zuerst KNO_3 aus; dann scheiden sich (in sehr schlechter Ausbeute) aus dem zur Sirupkonsistenz über H_2SO_4 eingeengten Filtrate glänzende Kristallschuppen aus. — In W. ll. und daraus umkristallisierbar. Strukturformel: COOK—CHO—CHO—COOK (mit Bi.OH an den beiden O). ROSENHEIM u. VOGELSANG (*Z. anorg. Chem.* **48**, (1906) 210).

Außer den beiden komplexen Kaliumwismuttartraten a) und d) existieren wahrscheinlich noch andere derartige Verbb., wie man aus den sehr eigentümlichen Veränderungen folgern kann, die das optische Drehungsvermögen der Weinsäure bei Zusatz von Wismutsalzen und Alkali erleidet. ROSENHEIM u. VOGELSANG (Einzelheiten s. im Original).

		ROSENHEIM u. VOGELSANG.	
K	17.37	16.28	16.93
Bi	46.44	46.66	46.29
C	10.69	10.46	
H	0.66	1.50	
O	24.94		
$K_2BiH_3C_4O_7$	100.10		

e) $Bi(KH_4C_4O_6)_3,3H_2O$. — Durch Einw. von 3 Mol. Kaliumbitartrat auf 1 Mol. frisch bereitetes $Bi(OH)_3$ erhalten. — Kristallisiert, l. in 13 T. k. W., wird durch W. zersetzt. BAUDRAN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 550; *C.-B.* **1900**, I, 964). Vgl. hierzu ROSENHEIM u. VOGELSANG (oben unter b).

		BAUDRAN.
Bi_2O_3	26.750	26.500
$KH_5C_4O_6$	67.250	67.294
H_2O	6.000	6.000
$Bi(KH_4C_4O_6)_3,3H_2O$	100.000	99.794

D. *Kaliumwismutrhodanide.* — Vgl. S. 1015. — a) $K_3Bi(SCN)_6$. — 1. Man versetzt eine frisch bereitete Wismutnitrat-Mannitlsg. (s. S. 1006) mit der berechneten Menge KSCN. Die gelbrote Lsg. wird mit dem 5- bis 6-fachen Vol. abs. A. versetzt und mehrere Stunden unter Kühlung stehen gelassen. Man filtriert dann die rote Lsg. von dem ausgeschiedenen Mannit, KNO_3 usw. ab und läßt bei gewöhnlicher Temperatur verdampfen. Den Rückstand nimmt man mit A. auf und kristallisiert mehrmals daraus um. VANINO u. HAUSER (*Z. anorg. Chem.* **28**, (1900) 220). — 2. Man engt eine stark HSCN-saure Lsg. von 1 Mol. Wismutkarbonat unter Zusatz von 6 Mol. KSCN über H_2SO_4 ein. ROSENHEIM u. VOGELSANG (*Z. anorg. Chem.* **48**, (1906) 214). — Große, schöne, ziegelrote, prismatische Kristalle. Kaum hygroskopisch und unverändert haltbar. Ll. in A. W. zersetzt sofort unter Abscheidung basischer Salze. VANINO u. HAUSER, ROSENHEIM u. VOGELSANG.

		VANINO u. HAUSER.
K	17.4	17.2
Bi	30.9	30.3
S	28.4	28.8
C	10.7	10.6
N	12.5	12.3
$K_3Bi(SCN)_6$	99.9	99.2

		ROSENHEIM u. VOGELSANG.	
K	17.38	17.47	17.90
Bi	30.91	31.01	30.89
SCN	51.71	52.03	52.02
$K_3Bi(SCN)_6$	100.00	100.51	100.81

b) $K_9BiS(CN)_{12}$. — Entsteht immer, wenn Bi-Lsgg. mit viel KSCN versetzt werden. Zur Darst. versetzt man eine frisch bereitete Wismutnitrat-Mannitlsg. mit der berechneten Menge KSCN und verfährt im übrigen wie bei D, a, 1) angegeben. — Große, tiefrote Kristalle mit grünlichem Flächenschimmer, etwa so wie Fuchsin. Aeußerst hygroskopisch. Zersetzt sich beim Aufbewahren zu einer schmierigen roten M., die einen amorphen roten Körper neben S und Bi_2S_3 enthält. L. in A.; die alkoh. Lsgg. scheiden bei längerem Stehen rote bis gelbe amorphe Ndd. ab. VANINO u. HAUSER (*Z. anorg. Chem.* **28**, (1901) 221). ROSENHEIM u. VOGELSANG (*Z. anorg. Chem.* **48**, (1906) 215) konnten diese Verb. nicht erhalten und bezweifeln deren Existenz.

	Berechnet.	VANINO u. HAUSER. Gefunden.	
K	27.87	27.4	
Bi	16.6	16.2	16.1
S	30.58	30.0	

Wismut und Rubidium.

A. *Rubidiumwismutthiosulfate.* — Rb bildet mit der Wismutthioschwefelsäure zwei Salze: ein gelbes $Rb_3Bi(S_2O_3)_3,{}^1/_2H_2O$, dem Kaliumwismutthiosulfat an Farbe und Kristallform sehr ähnlich, und ein davon völlig verschiedenes braunes, $Rb_3Bi(S_2O_3)_3,H_2O$. Beiden entsprechen wasserfreie Verbindungen von gleicher Farbe. O. HAUSER (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 7).

a) *Gelbes Rubidiumwismutthiosulfat.* $Rb_3Bi(S_2O_3)_3$, *wasserfrei bzw. mit* ${}^1/_2$ *Mol.* H_2O. — Darst. analog der des Kaliumsalzes (s. S. 1022). 10 g Bi_2O_3 in 30 ccm HCl, D. 1.17, 12 g RbCl in 25 ccm W. und 30 g $Na_2S_2O_3$ in 50 ccm W. Gefällt wird mit 300 ccm angesäuertem A. — Ausbeute ca. 28 g. — Kann durch Wiederauflösen in W., Filtrieren und Fällen mit A. völlig gereinigt werden. — Feines gelbes Kristall-

pulver; enthält, über $CaCl_2$ getrocknet $^1/_2$ Mol. H_2O. Geht über P_2O_5 im Vakuum in das wasserfreie Salz über. HAUSER.

	Berechnet für $Rb_3Bi(S_2O_3)_3,{}^1/_2H_2O$.	HAUSER. Gefunden.		Berechnet für $Rb_3Bi(S_2O_3)_3$.	HAUSER. Gefunden.	
S	23.75	23.53	Rb	31.82	31.77	
H_2O	1.11	1.20	Bi	26.10	26.16	26.13
			S	24.04	23.7	

b) *Braunes Rubidiumwismutthiosulfat.* $Rb_3Bi(S_2O_3)_3$, *wasserfrei bzw. mit 1 Mol.* H_2O. — Wenn das gelbe Salz a) mit einer zur Lsg. ungenügenden Menge Eiswasser behandelt wird, so geht der Bodenkörper sehr rasch in ein braunes Salz der Zus. $Rb_3Bi(S_2O_3)_3,H_2O$ über unter gleichzeitiger Aenderung der Kristallform. Durch Trocknen über P_2O_5 wird das wasserfreie Salz erhalten. Die Lsgg. des braunen Salzes sind identisch mit denen des gelben. Aus den wss. Lsgg. fällt A. zunächst immer das gelbe Salz. Ein analoges K- oder Cs-Salz konnte nicht dargestellt werden. HAUSER.

	Berechnet.	HAUSER. Gefunden.	
Rb	31.28	30.9	
Bi	25.45	25.6	25.88
S	23.48	23.3	23.56
H_2O	2.19	2.07	

B. *Rubidiumchlorid-Wismuttrichloride.* — R. GODEFFROY stellte zuerst Doppelsalze von $BiCl_3$ mit RbCl und CsCl dar (1875). — a) $RbCl,BiCl_3,H_2O$. — Man dampft eine Lsg. von $2^1/_2$ Mol. Bi_2O_3 und 2 Mol. RbCl in konz. HCl soweit ein, bis feine haarförmige Kristalle sich auszuscheiden beginnen; beim Erkalten erstarrt alsdann die sirupdicke Fl. zu einer Kristallmasse. Man befreit das Salz von der Mutterlauge durch Aufstreichen auf Thon. — Farblose, feine, nadelige Kristalle. Wird von W. zersetzt. Aus der Lsg. in verd. HCl kristallisiert B, c) aus. REMSEN u. BRIGHAM (*Am. Chem. J.* **14**, (1892) 172).

	Berechnet für $RbBiCl_4,H_2O$.	Berechnet für $RbBiCl_4$.	REMSEN u. BRIGHAM. Gefunden.		
Rb	18.84	19.62	21.83	21.29	22.11
Bi	45.89	47.77	43.73	45.89	45.82
Cl	31.29	32.58	32.10	32.09	32.11
H_2O	3.97		2.53	1.03	1.50
	99.99	99.97	100.19	100.30	101.54

Die teilweise mangelhafte Uebereinstimmung dieser in drei verschiedenen Proben gefundenen mit den berechneten Werten liegt daran, daß die Kristalle von der dicken Mutterlauge nur schwer vollständig befreit werden können, und daß ev. vorhandenes Cs bei der Darst. des Salzes gleichfalls als Doppelsalz ausgeschieden wird. Die gleiche Bildungsweise und dasselbe Aussehen des Salzes wie diejenigen des Kaliumchlorid-Wismuttrichlorids $KCl,BiCl_3,H_2O$ (s. S. 1023) machen es indessen sehr wahrscheinlich, daß es diesem analog zusammengesetzt ist. REMSEN u. BRIGHAM.

b) $23RbCl,10BiCl_3$ oder $7RbCl,3BiCl_3$. — Vgl. über die Formel das S. 794 bei b) Gesagte. Es existiert ein analog zusammengesetztes Rubidiumchlorid-Antimontrichlorid (s. S. 806). — Scheidet sich aus einer Lsg. von 1 Mol. Bi_2O_3 und 2 Mol. RbCl in verd. HCl beim Verdunsten aus. Das Salz zeigt zuerst die Form von Schneekristallen; diese verwandeln sich aber in der Fl. allmählich in kleine, regelmäßig sechsseitige, durchsichtige Blättchen. Die Ausbeute an Doppelsalz ist schlecht. Es läßt sich aus einer Lsg. von $BiCl_3$ umkristallisieren. Aus der Lsg. in verd. HCl erhält man das Salz B, c). Wird von W. zersetzt. REMSEN u. BRIGHAM.

	Berechnet für $23RbCl,10BiCl_3$.	Berechnet für $7RbCl,3BiCl_3$.	REMSEN u. BRIGHAM.	
Rb	33.17	33.43	32.50	32.83
Bi	35.11	34.87	34.58	35.17
Cl	31.72	31.70	31.74	31.66
	100.00	100.00	98.82	99.66

c). 3RbCl,BiCl$_3$. — 1. Wird durch tropfenweisen Zusatz einer HCl-sauren Lsg. von BiCl$_3$ zu einer konz. Lsg. von RbCl in verd. HCl als voluminöser, kristallinischer Nd. gefällt. REMSEN u. BRIGHAM. — GODEFFROY (*Ber.* 8, (1875) 9) schreibt einem auf diese Weise dargestellten Salz die Formel 6RbCl,BiCl$_3$ zu. Obgleich bei der obigen Bildungsweise das RbCl sich dem BiCl$_3$ gegenüber in großem Ueberschuß befindet, konnten REMSEN u. BRIGHAM hierbei doch niemals die Entstehung eines an RbCl reicheren Salzes als c) beobachten. Auch wenn die Lsgg. stark abgekühlt oder erhitzt werden, wird c) gefällt. — Man befreit das Salz durch Aufstreichen auf Ton von der Mutterlauge oder kristallisiert es aus mäßig konz. HCl um, wobei man es in schönen Kristallen erhält. — 2. Kristallisiert aus Lsgg. von a) und b) in verd. HCl. — Weißes, kristallinisches Pulver oder kleine durchsichtige, regelmäßig geformte, diamantartige Kristalle. REMSEN u. BRIGHAM. — BEHRENS (*Z. anal. Chem.* 30, (1891) 162) beschreibt das aus den Lsgg. der Komponenten zu erhaltende Doppelsalz, vermutlich c), als sehr dünne, regelmäßig sechsseitige, stark polarisierende, wahrscheinlich rhombische Täfelchen von 300 μ Größe. — Erleidet beim Erhitzen auf 110° nur eine ganz unbedeutende Gewichtsabnahme, ist also wasserfrei. Wird von W. zersetzt. Läßt sich aus mäßig verd. HCl unzers. umkristallisieren. REMSEN u. BRIGHAM.

		REMSEN u. BRIGHAM.		
		Direkt gefällt.	Aus HCl umkrist.	
Rb	37.84	37.68	37.93	37.76
Bi	30.72	30.65	30.97	30.86
Cl	31.42	31.54	31.49	31.53
3RbCl,BiCl$_3$	99.98	99.87	100.39	100.15

Wismut und Cäsium.

A. *Cäsiumwismutthiosulfat.* $Cs_3Bi(S_2O_3)_3$. — Eine konz. wss. Lsg. von $CsNO_3$ wird mit Lsgg. von 8 g $Bi(NO_3)_3$ in der erforderlichen Menge 5%iger HNO_3 und von 24 g $Na_2S_2O_3$ unter Zusatz von 250 ccm A. gefällt. Der so erhaltene gelbe Nd. wird nach dem Auswaschen mit A. noch zweimal in W. gelöst und wieder mit A. gefällt. Ausbeute: 12 g. — Gelbes Kristallpulver von größerer Beständigkeit als das analoge K- und Rb-Salz. Ist, im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet, wasserfrei. — Ber.: 22.1% Bi, 42.55% Cs; gef.: 22.9% Bi, 41.7% Cs. — HAUSER (*Z. anorg. Chem.* 35, (1903) 8.

B. *Cäsiumchlorid-Wismuttrichloride.* — Fügt man eine HCl-saure Lsg. von BiCl$_3$ zu einer konz. Lsg. von CsCl in verd. HCl, so wird ein voluminöser, kristallinischer Nd. gefällt. Dieser läßt sich durch Umkristallisieren aus warmer, verd. HCl in die beiden Salze a) und b) trennen; zuerst scheidet sich dabei a) und dann b) aus. Auch u. Mk. zeigt es sich, daß der Nd. aus zwei Arten von Kristallen besteht. REMSEN u. BRIGHAM. Nach GODEFFROY besitzt der Nd. eine der Formel 6CsCl,BiCl$_3$ entsprechende Zus., was REMSEN u. BRIGHAM, wie angegeben, nicht zutreffend fanden. — Vgl. oben das Rb-Salz 3RbCl,BiCl$_3$.

a) 3CsCl,2BiCl$_3$. — Vgl. das analoge Antimondoppelsalz (S. 809). — Gelbliche langgestreckte Pyramiden. Wird von W. zersetzt. Ist in k. verd. HCl wl. löst sich aber darin leicht beim Erwärmen und kristallisiert aus der Lsg. unverändert wieder aus. REMSEN u. BRIGHAM.

		REMSEN u. BRIGHAM.
Cs	35.18	35.22
Bi	36.68	36.84
Cl	28.13	28.20
3CsCl,2BiCl$_3$	99.99	100.26

b) $3CsCl,BiCl_3$. — Dünne, farblose, durchsichtige Blättchen. REMSEN u. BRIGHAM. Nach BEHRENS besitzt das aus $BiCl_3$ und CsCl zu erhaltende Doppelsalz dieselbe Form wie das von ihm beschriebene Rubidiumwismutchlorid, welches wahrscheinlich $3RbCl,BiCl_3$ (s. S. 1030) darstellt. — Verhält sich wie a). REMSEN u. BRIGHAM.

		REMSEN u. BRIGHAM.	
Cs	48.67		48.51
Bi	25.37	25.68	25.53
Cl	25.95	26.08	
$3CsCl,BiCl_3$	99.99		

Wismut und Natrium.

A. *Wismutnatrium.* Na_3Bi und NaBi. — 1. 4 Vol. Bi und 1 Vol. Na legieren sich erst bei einer über dem Schmp. des Bi liegenden Temp. zu einer gelbbraunen, sehr spröden, feinkörnigen M., welche über dem Schmp. des Bi schmilzt, sich an der Luft rasch oxydiert und von W. und verd. Säuren unter Entw. von H zersetzt wird. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Nach MARX (*Schw.* 58, (1830) 462) bildet sich die Legierung im obigen Verhältnisse der Komponenten ziemlich weit unter dem Schmp. des Bi unter Feuererscheinung. Sie ist stahlgrau bis zinnweiß, großblätterig, schmilzt leichter als Bi und dehnt sich nach dem Schmelzen beim Erstarren aus, allerdings weniger als Bi (s. S. 940). Die Zers. durch W. und verd. Säuren hört nach kurzer Zeit auf, da sich das Metall mit einem schwarzen Pulver bedeckt; nach dem Umschmelzen wird es vom W. wieder angegriffen. MARX. Auch durch Glühen von Bi mit verkohlter Seife erhält man diese Legierung. SERULLAS. — Die Kurve der primären Kristallisation von Na-Bi-Legierungen zeigt ein Maximum bei 775° (B), welches der Verb. Na_3Bi entspricht, und Knickpunkte bei 445° (C) und 218° (D). Der Verlauf der Kurve C weist auf die Existenz einer chemischen Verb. hin, die Na-reicher ist, als die Schmelze bei C und die sich bei 445° in die Kristalle Na_3Bi und in eine Schmelze von der Konzentration des Punktes C spaltet. Die Temperatur des eutektischen Punktes D, 218°, gibt die maximale Erniedrigung des F. von Bi durch Zusatz von Na zu 55° an, während seine Konzentration 21.8 Atom-Proz. Na beträgt. Es läßt sich mit Sicherheit auf das Vorhandensein der beiden Verbb. Na_3Bi und NaBi schließen. Das Gleichgewicht zwischen ihnen entspricht bei 445° der Gleichung: $1NaBi \rightleftharpoons 0.06Na_3Bi +$ Schmelze (0.83 Mol. Na + 0.94 Mol. Bi). MATHEWSON (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 187; *C.-B.* **1906**, II, 1176). — Nach KURNAKOW (*Z. anorg. Chem.* **23**, (1900) 457) zeigt eine Legierung von 75.0 Atom-Proz. Na und 25.0 Atom-Proz. Bi (der Verb. Na_3Bi entsprechend) den Schmp. 720°. — 2. Durch Einw. von überschüssigem Natrium-Ammonium auf Bi entsteht eine Legierung der Zus. Na_3Bi. Sie bildet eine körnige, blauschwarze M., welche sich an der Luft entzündet. JOANNIS (*Compt. rend.* **114**, (1892) 587); s. auch LEBEAU (*Compt. rend.* **130**, (1906) 502; *C.-B.* **1900**, I, 650). Nach MATHEWSON tritt die Entzündung nur bei großen Stücken (10 g) und beim Erwärmen ein. Na_3Bi ist auf frischen Bruchflächen von feinkristallinischer Struktur und schön blauvioletter Farbe. Ist spröde und bedeckt sich an feuchter Luft schnell ohne Anlauffarbe mit einem braunschwarzen Pulver. — NaBi ist feinkörnig, porös und besteht aus kleinen abgerundeten Körnern. Ist weniger spröde als Na_3Bi und als reines Bi. Die Härte der beiden Na-Verbb. des Bi unterscheidet sich nicht merklich von der des Bi und des Kalkspats. MATHEWSON. — Nach HEYCOCK u. NEVILLE (*J. Chem. Soc.* **55**, (1889) 668) stimmt die Gefrierpunkserniedri-

gung für 1 g-Atom Na in 100 g Bi mit der berechneten molekularen Erniedrigung überein, wenn man annimmt, daß das Na im Bi als Atom gelöst ist.

B. *Natriumbismutat.* $NaBiO_3$ (?). — Vgl. S. 965 u. 967. — Man verteilt ein Gemenge von 10 T. $Bi(OH)_3$ mit 25 T. Na_2O_2 in 250 T. 10%iger NaOH und leitet zwei Stunden lang unter Eiskühlung Cl ein. Dann erwärmt man auf 90°, wobei der gelbrote Nd. braun wird, trennt diesen von der Reaktionsflüssigkeit und wäscht ihn mit W. von 50°, trocknet ihn und wiederholt mit gleichen Mengen Na_2O_2 und NaOH, wie das erste Mal, die obige Operation noch zweimal, wäscht den Nd. sorgfältig aus und trocknet ihn im Vakuum über P_2O_5. Bei einiger Abänderung der Mengen von $Bi(OH)_3$ und Na_2O_2 entsteht das Salz auch. — Braunes, etwas hygroskopisches Pulver. Ist ziemlich unbeständig. Wird schon bei längerem Kochen mit W., sowie bei der Behandlung mit verd. Säuren, selbst mit CO_2 zersetzt; es bilden sich dabei Gemenge weniger hoher Oxyde des Bi. Es gelingt nicht, die Base des Salzes mit CO_2 zu entfernen und so die freie Säure oder Bi_2O_5 darzustellen. MORATH u. LORCH. — Durch Elektrolyse einer Suspension von Bi_2O_3 in sd. NaOH, D. 1.48, mit einer Stromdichte D = 2 bis 3.10^{-2} Amp./qcm konnte DEICHLER (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 115) kein dem Kaliumbismutat (s. S. 1020) entsprechendes Natriumbismutat erhalten. Es bildete sich kein oder nur ein sehr geringer Schalenbeschlag, während sich das suspendierte Bi_2O_3 allmählich rotbraun färbte. — Nach GUTBIER u. BÜNZ (*Z. anorg. Chem.* **52**, (1907) 124) gelingt es nicht, bei Ggw. von NaOH Bi-Verbb., die sich von der sog. Wismutsäure ableiten darzustellen.

		Berechnet von WEINLAND.	LORCH. a)	b)
Bi_2O_5	496.0	88.86	88.73	88.60
Na_2O	62.16	11.14	11.01	11.90
$2NaBiO_3$	558.2	100.00	99.74	100.50

In a) wurden gefunden: 83.05 % Bi_2O_3 und 5.68 % O (direkt bestimmt), in b) 82.96 % Bi und 5.64 % O. a) enthielt außerdem 1.16 % H_2O, b) 1.13 % H_2O. LORCH.

C. *Ammoniumnatriumwismutnitrit.* $2NH_4NO_2,NaNO_2,Bi(NO_2)_3$. — Vgl. S. 969. — Man löst 10 g gepulvertes $Bi(NO_3)_3$ in einer gesättigten Lsg. von 15 g NH_4NO_3 bei 0° und gießt die Fl. in eine eiskalte, fast gesättigte Lsg. von $NaNO_2$, die mit nitrosen Dämpfen schwach angesäuert ist. Der Nd. wird rasch auf porösem Thon, dann durch Pressen mit Filtrierpapier und schließlich im Exsikkator bei 0° von der Mutterlauge befreit. — Hellgelbe Oktaeder mit schwach grüner Fluoreszenz. Zersetzt sich langsam bei 0°, rascher bei gewöhnlicher Temperatur unter Entw. von Stickoxyden, während eine feuchte weiße M. zurückbleibt, die kein Nitrat enthält. Bei Berührung mit einem h. Draht zersetzt sich die ganze Masse plötzlich. Detoniert schwach bei Schlag. W. C. BALL (*J. Chem. Soc.* **87**, (1905) 761).

		BALL.	
NH_4	6.64	6.30	6.25
Na	4.24	4.54	4.48
Bi	38.25	38.9 39.1	39.5
NO_2	50.87	49.7	49.8
$2NH_4NO_2,NaNO_2,Bi(NO_2)_3$	100.00		100.03

D. $2NH_4NO_2,NH_4NO_3,NaNO_3,Bi(NO_2)_3$. — Man vermischt 15 bis 20 g gepulvertes $Bi(NO_3)_3$ mit einer gesättigten wss. Lsg. von 15 g $NaNO_2$, filtriert die orangefarbene Fl. bei möglichstem Ausschluß von Luft und läßt sie dann in eine gesättigte auf 0° gekühlte NH_4NO_3-Lsg. langsam eintropfen. Die überstehende Fl. wird rasch abgegossen und der gelbe Nd. sorgfältig zuerst zwischen Filtrierpapier und dann in einem Exsikkator in einer N-Atmosphäre getrocknet. — Kleine kanariengelbe Kristalle mit grüner Fluoreszenz. Zersetzt sich allmählich selbst bei 0° unter Entw. von Stickoxyden und färbt sich weiß. Detoniert schwach bei Schlag und wird bei Berührung mit einem h. Draht völlig zersetzt. W. C. BALL (*J. Chem. Soc.* **87**, (1905) 761).

		Ball.
NH_4	8.46	8.32
Na	3.60	3.59
Bi	32.5	32.6
NO_2	36.0	34.3
NO_3	19.4	19.0
$2NH_4NO_2,NH_4NO_3,NaNO_3,Bi(NO_2)_3$	99.96	97.81

E. *Natriummetasulfobismutit.* $NaBiS_2$. Vgl. S. 978. — Bildung und Eigenschaften sind dieselben wie beim K-Salz (s. S. 1021). Die Reduktion des Bi beim Erhitzen im H-Strom verläuft rascher als beim K-Salz. Schneider (*Pogg.* **138**, (1869) 309).

		Berechnet von Weinland.	Schneider.
Na	23.058	7.81	7.97
Bi	208.0	70.46	70.25 70.38
2S	64.13	21.73	21.88
$NaBiS_2$	295.2	100.00	

F. *Natriumthiosulfat-Wismutthiosulfat.* $Na_3Bi(S_2O_3)_3$. — Scheint in der Fl enthalten zu sein, welche man durch Versetzen einer schwach sauren Lsg. von $BiCl_3$ oder $Bi(NO_3)_3$ mit einer konz. Lsg. von $Na_2S_2O_3$ erhält. Diese Lsg. kann beliebig mit W. verdünnt werden, ohne sich zu verändern; auch mit A. ist sie mischbar, während eine Lsg. von $Na_2S_2O_3$ davon gefällt wird. Fügt man zu der mit A. versetzten Lsg. KCl, so scheidet sich das Kaliumdoppelsalz (s. S. 1022) aus. $BaCl_2$ und $SrCl_2$ bewirken die Ausscheidung eines weißen Nd., während die Chloride der meisten anderen Metalle keine Fällung hervorbringen. Die Lsgg. zersetzen sich nach einiger Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erhitzen unter Abscheidung von Bi_2S_3. S. oben S. 960. Carnot. — Zur Darst. des Salzes zerreibt man $Bi(NO_3)_3$ mit einem Ueberschuß von $Na_2S_2O_3$; es bildet sich dabei eine gelbe Fl., aus der ein Gemisch von gleichen Teilen A. und W. das Natriumwismutthiosulfat aufnimmt. Die alkoh. Lsg. ist relativ haltbar. $Bi(NO_3)_3$ und $(BiO)NO_3$ bleiben zurück. Man fällt nun im Scheidetrichter mit A. und trennt die ausgefallene gelbe Fl. von der überstehenden Lsg. Auf dem Thonteller über H_2SO_4 erhält man aus ihr gut ausgebildete, orangegelbe Kristalle, die über H_2SO_4 im Vakuum getrocknet die Zus. $Na_3Bi(S_2O_3)_3$ besitzen. Läßt sich durch Umkristallisieren nicht reinigen, da W. sofort Bi_2S_3 abscheidet. Auch bei längerem Aufbewahren der festen Substanz tritt diese Zers. ein und bewirkt ihre Rotfärbung. Ber. 33.95 % Bi, 11.27 % Na; gef. 33.1 % Bi, 11.7 % Na. O. Hauser (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 3).

G. *Natriumsulfat-Wismutsulfat.* $3Na_2SO_4,2Bi_2(SO_4)_3$. — Wird durch Versetzen einer konz. Lsg. von $Bi(NO_3)_3$ (1 Mol.) mit einer solchen von $NaHSO_4$ (3 Mol.) in HNO_3 gefällt. Man befreit das Salz durch Aufstreichen auf Thon von der Mutterlauge. — Weißes kristallinisches Pulver, u. Mk. schön ausgebildete Prismen. Lüddecke (*Ann.* **140**, (1866) 282).

		Berechnet von Weinland.	Lüddecke.
$3Na_2O$	186.35	10.16	11.43 (Mittel)
$2Bi_2O_3$	928.0	50.57	48.62 "
$9SO_3$	720.54	39.27	39.95 "
$3Na_2SO_4,2Bi_2(SO_4)_3$	1834.9	100.00	100.00

Da das Salz nicht durch Umkristallisieren gereinigt werden konnte, war es unrein; aus der Analyse ergibt sich eine Verunreinigung mit Na_2SO_4. Ferner zeigt das Salz einen zwischen 1.16 und 3.79 % schwankenden Gehalt an W., der wohl von mechanisch anhaftendem W. herrührt; bei der angeführten Analyse ist er in Abzug gebracht. Lüddecke.

H. *Natriumchlorid-Wismuttrichloride.* a) $2NaCl,BiCl_3$, *mit* 1 *bzw.* 3 *Mol.* H_2O. — 1. Kristallisiert aus einer wss. Lsg. von 1 Mol. $BiCl_3$ und 3 Mol. NaCl beim Verdampfen mit 3 Mol. H_2O aus. Jacquelain. — 2. Scheidet sich aus einer Lsg. von 2 Mol. Bi_2O_3 und 3 Mol. NaCl in HCl mit 1 Mol. H_2O

aus. ARPPE (*Pogg.* **64**, (1845) 246). — Nach 1) undeutliche, zerfließliche Säulen. JACQUELAIN, nach 2) sechsseitige Prismen mit dreiflächiger Zuspitzung. ARPPE.

		Berechnet von WEINLAND.	ARPPE.
2Na	46.16	10.27	10.09 (Mittel)
Bi	208.0	46.28	46.81 "
5Cl	177.26	39.44	39.10 "
H_2O	18.0075	4.01	3.95 "
$2NaCl,BiCl_3,H_2O$	449.4	100.00	99.95

		Berechnet von WEINLAND.	JACQUELAIN.
2Na	46.16	9.51	9.8
Bi	208.0	42.85	43.5
5Cl	177.26	36.51	35.8
$3H_2O$	54.022	11.13	10.9
$2NaCl,BiCl_3,3H_2O$	485.4	100.00	100.0

b) $3NaCl,BiCl_3$. — Kristallisiert aus Lsgg. der Komponenten in der Formel entsprechender Menge. — Sechsseitige Tafeln. Berechnet: 43.42 % Cl; gefunden: 42.5 %. DEHÉRAIN (*Bull. soc. chim.* **1862**, 27).

J. *Natriumjodid-Wismuttrijodide.* a) NaJ,BiJ_3,H_2O. — Bildet sich bei der Einw. von J auf Bi in einer gesättigten Lsg. von NaCl. NICKLÈS (*J. Pharm.* **40**, (1861) 321). — Schwarzbraune, prismatische Kristalle des monoklinen Systems. a : b : c = 0.864 : 1 : 0.717. β = 102°20'. Beobachtete Formen: c {001}, a {100}, r {10$\bar{1}$}, p {110}. (110) : (100) = *40°20'; (110) : (001) = 80°37'; (100) : (001) = *77°40'; ($\bar{1}$01) : (001) = *44°35'. Berechnet von RAMMELSBERG (*Hdbch.* **1881**, I, 308) nach den Angaben von NICKLÈS. GROTH (*Chem. Krist.* **1906**, I, 440). Verwittert an trockener Luft. NICKLÈS. — Ueber ein analoges Doppelsalz, in welchem ein Teil des Bi durch Sb vertreten ist, vgl. Bi und Sb (s. S. 1046).

		Berechnet von WEINLAND.	NICKLÈS.
Na	23.058	3.05	
Bi	208.0	27.49	
4J	507.456	67.08	67.03
H_2O	18.0075	2.38	2.74
NaJ,BiJ_3H_2O	756.5	100.00	

b) $3NaJ,2BiJ_3,12H_2O$. — Scheidet sich aus einer konz., mit BiJ_3 in der Wärme gesättigten Lsg. von NaJ aus. — Kleine, granatrote, rechtwinkelige Prismen, wahrscheinlich isomorph mit dem entsprechenden Sb-Salz (s. S. 826). Ist hygroskopisch. LINAU (*Pogg.* **111**, (1860) 241).

		Berechnet von WEINLAND.	LINAU.
3Na	69.174	3.75	4.0
2Bi	416.0	22.57	21.0 (Mittel)
9J	1141.78	61.95	62.25 (Mittel)
$12H_2O$	216.09	11.73	12.6
$3NaJ,2BiJ_3,12H_2O$	1843.0	100.00	99.85

K. *Natriumwismutrhodanid.* $Na_3Bi(SCN)_6$. — Dargestellt wie das entsprechende K-Salz (s. S. 1028). — Tiefrote Prismen. ROSENHEIM u. VOGELSANG (*Z. anorg. Chem.* **48**, (1906) 215).

		ROSENHEIM u. VOGELSANG.		
Na	11.04		10.77	
Bi	33.28	33.06	33.41	33.62
SCN	55.68	55.22	55.74	
$Na_3Bi(SCN)_6$	100.00			

Wismut und Baryum.

A. *Wismutbaryum.* — Läßt sich durch Zusammenschmelzen von Wismutnatrium mit $BaCl_2$ auf die beim Antimonbaryum (s. S. 829) angegebene Art darstellen. Eine so bereitete Legierung enthält 28 % Ba. — Kristallinische M. Verliert beim Erhitzen im Kohlentiegel nur wenig an Gewicht. Oxydiert sich rasch an der Luft und wird, wenn es mehr als 5 % Ba enthält, von W. mit Heftigkeit unter Entw. von H und Abscheidung von schwarzem metallischem Bi zersetzt. H. Caron (*Compt. rend.* **48**, (1859) 440).

B. *Baryumbismutat?* — Versuche zu dessen Darst. s. S. 962.

C. *Baryumwismutthiosulfat.* $Ba_3[Bi(S_2O_3)_3]_2$. — Wird durch Umsetzung der alkoh. Lsg. des Natriumsalzes (s. S. 1033) mit $BaCl_2$ erhalten. 14 g $BaCl_2$ in 200 ccm W., 10 g Bi_2O_3 in 30 ccm HCl, D. 1.17, 30 g $Na_2S_2O_3$ in 150 ccm W. werden vermischt und mit soviel A. versetzt, daß eben eine geringe Menge des gelben Nd. ausgefällt wird. Setzt man mehr A. hinzu, so verwandelt sich die Fl. in eine unfiltrierbare, gallertartige M. Der Nd. wird abfiltriert und erst mit HCl-haltigem, dann mit reinem A. gewaschen. — Gelbes Pulver, in reinem Zustand ziemlich haltbar. Zersetzt sich in feuchtem Zustande rasch unter B. von Bi_2S_3 und $BaSO_4$. Besitzt über P_2O_5 getrocknet, die Zus. $Ba_3[Bi(S_2O_3)_3]_2$. Vgl. S. 1022. — Löst sich in W. mit stark saurer Rk. unter Abscheidung eines basischen Thiosulfats, daneben lassen sich u. Mk. vereinzelte Kristalle von BaS_2O_3 beobachten. Berechnet: 27.46 % Ba, 27.76 % Bi, 25.6 % S; gefunden: 27.10 und 28.5 % Ba, 27.1 % Bi. Hauser (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 9).

D. *Baryumjodid-Wismuttrijodid.* $BaJ_2,BiJ_3,9H_2O$. — Man läßt eine mit BiJ_3 in der Wärme gesättigte Lsg. von BaJ_2 bei mittlerer Temperatur verdunsten. — Kleine, hochrote, glänzende, rhombische Prismen, welche wahrscheinlich mit dem entsprechenden Sb-Salz (s. S. 831) isomorph sind. Das Pulver des wasserhaltigen Salzes ist karminrot, das des entwässerten schwarz. Gibt sein Kristallwasser erst bei 150° vollständig ab. Linau (*Pogg.* **111**, (1860) 242).

		Berechnet von Weinland.	Linau.
Ba	137.04	12.01	11.9
Bi	208.0	18.22	17.7
5J	634.32	55.57	55.4
$9H_2O$	162.07	14.20	13.3
$BaJ_2,BiJ_3,9H_2O$	1141.4	100.00	98.3

Wismut und Calcium.

A. *Wismutcalcium.* — Läßt sich wie Wismutbaryum (s. oben) darstellen und verhält sich wie dieses. Caron.

B. *Calciumjodid-Wismuttrijodid.* $CaJ_2,BiJ_3,9H_2O$. — Wird wie das Ba-Salz (s. oben) dargestellt. — Dunkelrote, glasglänzende, rhombische Prismen und Blätter mit gerader Endfläche. Ist gepulvert karminrot und wird beim Entwässern fast schwarz. Verliert das Kristallwasser vollkommen erst bei längerem Erhitzen auf 150°. Linau.

		Berechnet von Weinland.	Linau.
Ca	40.00	3.83	3.9 (Mittel)
Bi	208.0	19.92	19.7 „
5J	634.32	60.73	60.2 „
$9H_2O$	162.07	15.52	16.3
$CaJ_2,BiJ_3,9H_2O$	1044.4	100.00	99.8

Wismut und Magnesium.

A. *Magnesiumwismutlegierungen.* a) *Allgemeines.* — Um eine gu[te] Mischung der beiden im spez. Gew. sehr verschiedenen Metalle zu erziel[en] müssen die fl. Metalle gut umgerührt und die Temperatur bis auf 800° gesteigert werden. Trotz guten Rührens sind Saigerungen nicht ganz zu vermeiden. GRUBE (*Z. anorg. Chem.* **49**, (1906) 83). Die Schmelzkurve der Mg-Bi-Legierungen s. im Original. Der eutektische Punkt liegt bei 552° bei einer Konzentration von 65 Gew. % Bi. Die Kurve zeigt bei 715° und einer Konzentration von 85 % Bi ein Maximum, welches das Vor-handensein einer chemischen Verb. anzeigt. Einer Konzentration von 85.09 % Bi entspricht die Verb. Bi_2Mg_3. GRUBE.

b) Bi_2Mg_3. — Wird dargestellt durch Zusammenschmelzen der berechneten Mengen Mg und Bi im H-Strom bei 800°. Bei der B. der Verb. tritt eine bedeutende Wärmetönung auf. — Der Regulus der Verb. ist, frisch dargestellt, von stahlgrauer Farbe, ziemlich grobkristallinisch, von zahlreichen Bläschen durchsetzt und sehr spröde. Oxydiert sich an feuchter Luft zu einem schwarzen Pulver, an trockener Luft beständig. Bildet mit Mg keine Mischkristalle und ist in Bi fast unlöslich. GRUBE.

B. *Magnesiumnitrat-Wismutnitrat.* $3Mg(NO_3)_2,2Bi(NO_3)_3,24H_2O$. — (Vgl. S. 974). — Man löst $Mg(NO_3)_2$ in möglichst wenig h. HNO_3 (*D.* 1.3) zusammen mit der berechneten Menge $Bi(NO_3)_3$ und bringt zur Kristallisation. — Farblose, zerfließliche Kristalle. Verwittert an der Luft. F. 71° ohne Zers., D.[16] 2.32 URBAIN u. LACOMBE (*Compt. rend.* **137**, (1903) 568; *C.-B.* **1903**, II, 1108).

C. *Magnesiumjodid-Wismuttrijodid.* MgJ_2, $2BiJ_3,12H_2O$. — Wird wie das Ba-Salz (s. S. 1035) erhalten. — Dunkel granatrote, rechtwinklige Prismen mit einer schiefen Endfläche. Ist gepulvert rot und wird durch Entwässern schwarz. Verliert das Kristallwasser vollkommen erst beim Erhitzen auf 175°. LINAU.

		Berechnet von WEINLAND.	LINAU.
Mg	24.38	1.46	1.3
2Bi	416.0	24.89	25.0 (Mittel)
8J	1014.91	60.72	60.4
$12H_2O$	216.09	12.93	12.4
$MgJ_2,2BiJ_3,12H_2O$	1671.4	100.00	99.1

Wismut und Beryllium.

Ein Doppelsalz von BiJ_3 mit BeJ_2 läßt sich wie das analoge Sb-Salz (s. S. 841) darstellen und zeigt dieselbe Form wie jenes. WELKOW.

Wismut und Aluminium.

A. *Aluminiumwismutlegierungen.* — Beide Metalle bilden beim Zusammenschmelzen zwei getrennte Schichten, von denen die untere eine sehr verd. Lsg. von Al in Bi (mit 0.28 % Al) und die obere eine solche von Bi in Al (mit 2.02 % Bi) darstellt. ALDER WRIGHT (*Proc* [illegible] **52**, 19; *C.-B.* **1892**, II, 314). — Nach H. PÉCHEUX (*Compt. rend* [illegible] 1501; **143**, (1906) 397; *C.-B.* **1904**, II, 411; **1906**, II, 1177) erh[illegible]

mogene Legierungen erst bei einem Gehalt von mehr als 70 % Al. Es wurden dargestellt solche mit 75 % Al, D.[20] 2.857, F. 719° bis 720°, mit 85 % Al, D.[20] 2.79, F. 674° bis 680°, mit 88 % Al, D.[20] 2.776, F. 663° bis 664°, und mit 94 % Al, D.[20] 2.74, F. 650° bis 655° (F. des reinen Al: 626° bis 630°). Die Legierungen sind tönend, brüchig, von gleichmäßigem Korn und schön silberweißer Farbe. Sie sind bei der Temperatur des Gusses gegen trockene und feuchte Luft beständig und werden von konz. oder verd. Säuren und konz. oder verd. Kalilauge lebhaft angegriffen. — Eine angefeilte Bi-Al-Legierung zersetzt W. sehr lebhaft, besonders bei Ggw. von $CuSO_4$. PÉCHEUX (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1535; **142**, (1906) 575; *C.-B.* **1905**, II, 211; **1906**, I, 1224). — Durch Bi wird der F. des Al höchstens um 5° erniedrigt; bei weiterem Bi-Zusatz tritt eine Entmischung ein, und es bildet sich bei 652° ein Gleichgewicht zwischen der Bi-armen Schmelze (mit ca. 0.5 At.-% Bi), den Al-Kristallen und einer Al-armen Schmelze (mit ca. 8 At.-% Al). Flüssiges Bi und Al sind also nur sehr beschränkt in einander l. Die Löslichkeit nimmt mit der Temperatur ab und ist beim F. des Bi nicht merklich. Durch längeres Erhitzen gleicher g-Atome Al und Bi auf 1200° gelingt es nicht eine dem AlSb (s. S. 842) entsprechende Verb. zu erhalten. GWYER (*Z. anorg. Chem.* **49**, (1906) 316; *C.-B.* **1906**, II, 222). — Ueber dreifache Legierungen von Bi, Al und Sb, bzw. Sn oder Ag s. A. WRIGHT (*Proc. Roy. Soc.* 52, (1892) 11, 530; **55**, (1894) 130; *C.-B.* **1895**, I, 149).

B. *Aluminiumjodid-Wismuttrijodid.* — Entspricht nach B. und Form dem Aluminiumjodid-Antimontrijodid (s. S. 844). WELKOW.

Wismut und Silicium.

Silicium wird zwar von geschmolzenem Bi in der Hitze gelöst, scheidet sich aber beim Erkalten wieder (kristallinisch) aus; ein Silicid bildet sich nicht. VIGOUROUX (*Compt. rend.* **123**, (1896) 115). — Si und Bi sind beim F. des Si nicht mit einander mischbar. Bei 1414° lösen sich nicht mehr als 2.0 % Si in Bi. R. S. WILLIAMS (*Z. anorg. Chem.* **55**, (1907) 21). — Vgl. „Wismut und Kohlenstoff", S. 1009.

Wismutsilikate. — Ein *Wismutorthosilikat*, $Bi_4(SiO_4)_3$, stellt der bei Schneeberg und Johanngeorgenstadt vorkommende *Eulytin* [Kieselwismut, KERSTEN (*Pogg.* **27**, (1833) 81], bzw. *Agricolit* vor. BREITHAUPT (*Pogg.* **9**, (1827) 275; *Schw.* **50**, (1827) 307; **54**, (1828) 237) hatte das Material „Wismutblende" genannt. Ist dimorph: Der Eulytin, HAIDINGER, kristallisiert hexakistetraedrisch, BREITHAUPT, G. VOM RATH (*Pogg.* **136**, (1869) 416), der Agricolit monoklin, P. GROTH, FRENZEL (*Jahrb. Miner.* **1873**, 791). Nach BERTRAND (GROTH, *Tabellen*, S. 125) ist der Eulytin nur pseudokubisch und besteht aus rhomboedrischen Einzelkristallen. Vgl. P. GROTH (*Z. Kryst.* **1**, (1877) 395); WEISBACH (*Jahrb. Miner.* **1877**, 926). Die Kristalle sind sehr klein, wasserhell, gelb bis braun, auch schwarz, diamantglänzend, durchsichtig bis durchscheinend. H. 4.5 bis 5. D.[17] 6.11. G. VOM RATH. Eine Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet; der Bruch ist muschelig. Schmilzt leicht vor dem Lötrohr zu einem braunen Glase. Wird von HCl unter Abscheidung von SiO_2 zersetzt.

		Berechnet von WEINLAND.	Eulytin KERSTEN. a)	Eulytin G. VOM RATH. b)	Eulytin G. VOM RATH. c)	Agricolit. FRENZEL. d)
$2Bi_2O_3$	928.0	83.66	69.38	80.61	82.23	81.82
$3SiO_2$	181.20	16.34	22.23	15.93	16.52	16.67
$Bi_4(SiO_4)_3$	1109.2	100.00	91.61	96.54	98.75	98.49

a) enthielt außerdem 3.31 % P_2O_5, 2.40 % Fe_2O_3, 0.3 % Mn_2O_3, 1.01 % $(HFl + H_2O)$, KERSTEN; b) 0.28 % P_2O_5 und 0.52 % Fe_2O_3; c) 1.15 % $(Fe_2O_3 + P_2O_5)$, VOM RATH; d) 0.90 % Fe_2O_3. FRENZEL. Fluor fand VOM RATH nicht; FRENZEL fand in d) keine Phosphorsäure. Der Glühverlust beträgt 0.27 bis 0.44 %, VOM RATH. Das „Arsenikwismut" WERNER's ist nach FRENZEL (*Jahrb. Miner.* **1873**, 947) identisch mit Agricolit, nach WEISBACH mit Wismutspat (s. S. 1009)

Wismutferrisilikate. — Solche sind der *Bismutoferrit*, $Fe_4Bi(BiO)(SiO_4)_4$, und möglicherweise auch der *Wismuthypochlorit*. FRENZEL (*J. prakt. Chem.* [2] 4, (1871) 355); SCHULER (*Schw.* 66, (1832) 41).

Wismut und Chrom.

A. *Wismutchromlegierungen.* — Die gegenseitige Löslichkeit von Bi und Cr ist beim F. des Cr so gering, daß sie nicht angegeben werden kann. R. S. WILLIAMS (*Z. anorg. Chem.* 55, (1907) 23).

B. *Wismutchromate.* a) *Allgemeines.* — Das neutrale Wismutchromat ist als solches nicht bekannt, es scheint in Verb. mit K_2CrO_4 erhalten werden zu können; die freien Wismutchromate stellen sämtlich basische Salze vor. Nach A. J. Cox (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 226) existieren nur zwei Wismutchromate: die chromreichere Verb. $Bi_2O_3,4CrO_3$ und die chromärmere $Bi_2O_3,2CrO_3$. Der hydrolytische Dissoziationsdruck der ersteren beträgt bei 25° 7.80 g-Mol. CrO_3 im Liter; in wss. Lsgg., die weniger als 7.8 Mol. CrO_3 im Liter enthalten, erleidet sie Hydrolyse und geht in $Bi_2O_3,2CrO_3$ über, dessen hydrolytische Dissoziation praktisch gleich Null ist. Die außerdem in der Literatur noch beschriebenen Wismutchromate sind nach Cox entweder die beiden genannten Chromate in unreinem Zustande oder Gemische derselben.

b) $3Bi_2O_3,CrO_3$. — Vielleicht Bismutylorthochromat, $(BiO)_6CrO_6$. WEINLAND. — Bi : Cr = 6 : 1. — Bildet sich bei mehrstündigem Kochen von BiO.OH mit einer konz. Lsg. von K_2CrO_4. Man wäscht das Salz mit sd. W. aus. — Schweres, hellorangefarbiges Pulver. Kann ohne Zers. geglüht werden. W. SCHMID (*Inaug.-Dissert. Erlangen* **1891**).

		Berechnet von WEINLAND.	SCHMID.
$3Bi_2O_3$	1392.0	93.29	93.21
CrO_3	100.15	6.71	6.59
$3Bi_2O_3,CrO_3$	1492.1	100.00	99.80

c) $3Bi_2O_3,2CrO_3$. — Bi : Cr = 3 : 1. — 1. Man gießt eine möglichst wenig freie HNO_3 enthaltende Lsg. von $Bi(NO_3)_3$ in eine solche von K_2CrO_4 im Ueberschuß und wäscht den entstehenden, hellgelben Nd., der hartnäckig K_2CrO_4 zurückhält, sorgfältig mit h. W. aus. J. LÖWE (*J. prakt. Chem.* 67, (1856) 288 und 463). Vgl. unten „Kaliumchromat-Wismutchromat". — 2. Man trägt Bismutyldichromat e) in schmelzendes KNO_3 ein, erhitzt eine Stunde lang und laugt die erkaltete Schmelze mit W. aus; dabei bleibt das Chromat als hellorangegefärbtes, flockiges Pulver zurück. SCHMID. — 3. Bildet sich beim Kochen von f) und g) mit Kalilauge. P. MUIR. — Citronengelbes, mikrokristallinisches Pulver. Enthält bei 110° getrocknet noch etwa 1 % H_2O, welches erst beim Erhitzen bis zum Glühen sich verflüchtigt. Kann, ohne zu schmelzen oder sich zu zersetzen, bis zum Glühen erhitzt werden; es färbt sich dabei vorübergehend dunkelgelb. Ist unl. in k. und h. W. Löst sich leicht in überschüssiger verd. HCl oder HNO_3 zu einer dunkelgelben Fl. auf; diese Lsg. wird durch Zusatz von W. unter Abscheidung von BiOCl bzw. $BiONO_3$ zersetzt. Wird durch Einw. dieser Säuren in zur Lsg. ungenügender Menge in Bismutyldichromat e) verwandelt. Geht beim Kochen mit verd. NaOH in ein orangerotes, bisweilen auch hochrotes Chromat von nicht untersuchter Zus. über. LÖWE. — Nach Cox ist c) vielleicht ein Gemenge von $Bi_2O_3,2CrO_3$ und Bi_2O_3.

		Berechnet von Weinland.	Löwe. Nach 1), geglüht.		Schmid. Nach 2).
$3Bi_2O_3$	1392.0	87.42	87.10	87.27	87.25
$2CrO_3$	200.30	12.58	12.86	12.56	12.55
$3Bi_2O_3,2CrO_3$	1592.3	100.00	99.96	99.83	99.80

d) Bi_2O_3,CrO_3 *bzw.* $(BiO)_2CrO_4$, *Bismutylchromat.* — Bi : Cr : = 2 : 1. — 1. Man kocht den durch überschüssiges K_2CrO_4 oder $K_2Cr_2O_7$ in einer Lsg. von $Bi(NO_3)_3$ hervorgebrachten, orangegelben Nd. in der Fällungsflüssigkeit nach Zusatz einiger Tropfen HNO_3 so lange (mehrere Stunden), bis er sich vollständig in ein rotes Pulver verwandelt hat und seine Farbe an Tiefe nicht mehr zunimmt. Man wäscht mit h. W. und trocknet bei 100°. — Läßt man das orangegelbe Salz mit einer Lsg. von $K_2Cr_2O_7$, welche mit etwas HNO_3 angesäuert ist, bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit stehen, so findet die B. des roten Salzes nur in untergeordnetem Maße statt. — 2. Man kocht Bismutyldichromat e) mit einer mit wenig KOH versetzten Lsg. von $K_2Cr_2O_7$; die Einw. hört bald auf. — Glänzend zinnoberrotes, aus sehr kleinen, mkr. Nadeln bestehendes Pulver. Kann mäßig auf der nicht leuchtenden Flamme erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen; bei starkem Erhitzen wird es dunkelbraun. Ist unl. in W. Löst sich in verd. HCl, weniger gut in verd. HNO_3 und H_2SO_4. Wird beim Kochen mit NaOH teilweise gelöst, teilweise in ein gelbes Chromat, vermutlich c), verwandelt. Muir (*J. Chem. Soc.* **30**, (1876) 15).

		Berechnet von Weinland.	Muir. Nach 1). Aus K_2CrO_4.	Aus $K_2Cr_2O_7$.
Bi_2O_3	464.0	82.25	82.54 (Mittel)	83.73 (Mittel)
CrO_3	100.15	17.75	17.73 „	17.82 „
Bi_2O_3,CrO_3	564.1	100.00	100.27	101.55

e) $Bi_2O_3,2CrO_3$ *bzw.* $Bi_2O_3,2CrO_3,H_2O$. *Bismutyldichromat,* $(BiO)_2Cr_2O_7$ *bzw. Bismutylchromat,* $(BiOH)CrO_4$. — Bi : Cr = 1 : 1. — Vgl. S. 957. — 1. Man gießt eine möglichst neutrale Lsg. von $Bi(NO_3)_3$ in eine erwärmte, etwas überschüssige Lsg. von $K_2Cr_2O_7$, kocht den orangegelben Nd. einige Zeit in der Fällungsflüssigkeit, wäscht sorgfältig mit h. W. aus und trocknet bei 140°, Löwe, bei 100° bis 120°, Muir. Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht ein voluminöser, eigelber Nd., der nach einiger Zeit, rascher beim Erwärmen, orangegelb und dichter wird. Löwe. Dasselbe Salz wird durch K_2CrO_4 aus einer sauren Lsg. von $Bi(NO_3)_3$ gefällt. Muir, Schmid. Sowohl der durch K_2CrO_4 als der durch $K_2Cr_2O_7$ hervorgebrachte, zunächst amorphe, gelbe, nach kurzer Zeit kristallinisch und orangegelb bis orangerot werdende Nd. stellt ein Doppelsalz von e) mit $K_2Cr_2O_7$ (s. unten) vor, welchem nur durch anhaltende Behandlung mit W. das K-Salz vollständig entzogen werden kann. Preis u. Raymann (*Sitzungsber. d. Kgl. Böhm. Ges. d. Wissensch. zu Prag,* **1879**, 507; *J. B.* **1880**, 336). Nach Pearson (*Phil. Mag.* [4] **11**, (1856) 204) soll der durch $K_2Cr_2O_7$ hervorgebrachte Nd. Bismutoylchromat d) sein, was aber nach den übereinstimmenden Angaben von Löwe und Muir nicht der Fall ist. — Auf die vollständige Fällbarkeit von $Bi(NO_3)_3$-Lsgg. durch $K_2Cr_2O_7$ hat Löwe eine gewichtsanalytische (vgl. Fresenius, *Quant. Anal.*, 6. Aufl., I, 343) und haben Pearson und Muir (*J. Chem. Soc.* **29**, (1876) 483) eine maßanalytische Bestimmungsmethode des Bi gegründet (vgl. unter „Analytisches", S. 949). — Nölle (*Ann.* 2, (1832) 94) beschreibt ein orangegelbes, kristallinisches, durch $K_2Cr_2O_7$ gefälltes Wismutchromat, ohne Analysen anzugeben. — 2. Bildet sich beim Behandeln von c) mit sehr verdünnten Mineralsäuren in zur Lsg. ungenügender Menge; man wiederholt die Operation mit neuen Mengen Säuren so lange, bis das citronengelbe Chromat durchaus orangegelb geworden ist. Löwe. — 3. Man kocht BiO.OH längere Zeit mit überschüssiger H_2CrO_4-Lsg. Schmid. — 4. Scheidet sich aus, wenn man eine Lsg. von $Bi_2O_3,4CrO_3,H_2O$ in wenig starker HNO_3 in W. eingießt, und wird auch bei der Ver-

dünnung der bei der Darst. dieses Salzes erhaltenen Mutterlauge mit W. gefällt. MUIR. — 5. Nach Cox (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 239) bildet sich das Salz überhaupt durch hydrolytische Dissoziation von $Bi_2O_3,4CrO_3$.

Nach den beschriebenen Methoden dargestellt, ist das Salz wasserfrei; wasserhaltig wurde es von MUIR erhalten, als er Bismutyldichromat durch Kochen mit NaOH in Bismutylchromat d) verwandeln wollte, den Prozeß jedoch, weil die B. dieses Salzes keine Fortschritte machte, unterbrach und den vom Alkali möglichst befreiten Rückstand mit HNO_3-saurem W. einige Tage auf etwa 60° erwärmte. — Das *wasserfreie Salz* bildet ein orangegelbes, aus kleinen schuppenförmigen Kristallen bestehendes Pulver. Es zersetzt sich beim Glühen und wird dabei dunkelgrün. LÖWE, SCHMID. Ist unl. in k. und h. W. Löst sich in verd. Mineralsäuren. LÖWE. Der hydrolytische Dissoziationsdruck des Salzes beträgt bei 25° 0.00001 g-Mol. CrO_3 im Liter. COX. — Das *wasserhaltige Salz* stellt orangegelbe, glänzende Nädelchen des rhombischen Systems dar; vermutliche Kombination: {110}, {111}, {100}. BURGHARDT (*J. Chem. Soc.* **31**, (1877) 645). Erscheint u. Mk. bei auffallendem Lichte kanariengelb, bei durchfallendem orangegelb. Verändert sich nicht beim Erhitzen auf 150°; bei Steigerung der Temperatur verflüchtigt sich zunächst das Kristallwasser, dann färbt sich das Salz unter Beibehaltung seiner Kristallform schwarz und schmilzt schließlich unter teilweiser Zers. Ist unl. auch in sd. W. Löst sich leicht in verd. HCl, weniger leicht in verd. HNO_3. MUIR.

		Berechnet von WEINLAND.	LÖWE. Nach 1).	LÖWE. Nach 2).	SCHMID. Nach 1).	SCHMID. Nach 3).	COX.	
Bi_2O_3	464.0	69.85	69.48	69.20	69.81	70.04	70.02	
$2CrO_3$	200.30	30.15	30.30	30.77	29.98	29.81	30.14	29.95
$Bi_2O_32CrO_3$	664.3	100.00	99.78	99.97	98.79	99.85	100.16	

			MUIR.
Bi_2O_3	464.0	68.00	69.17 (Mittel)
$2CrO_3$	200.30	29.36	30.90 "
H_2O	18.0075	2.64	2.59 "
$Bi_2O_3,2CrO_3,H_2O$	682.3	100.00	102.66

f) $5Bi_2O_3,11CrO_3,6H_2O$. — Bi : Cr = 1 : 1.1. — Bildet sich bei längerem Kochen von Bismutyldichromat e) mit verd. HNO_3. — Feines, schweres, kristallinisches, ziegelrotes Pulver. Wird beim Erhitzen zuerst hochrot, dann braun, wobei es das W. verliert, und geht bei gesteigerter Hitze in eine halbgeschmolzene, graugrüne M. über. Bei 210° bis 220° gibt es noch nicht sämtliches W. ab. Wird beim Kochen mit KOH in c) verwandelt. MUIR (*J. Chem. Soc.* **31**, (1877) 25). — Ist nach Cox zweifellos verunreinigtes $Bi_2O_3,2CrO_3$.

		Berechnet von WEINLAND.	MUIR.
$5Bi_2O_3$	2320	65.73	66.26 (Mittel)
$11CrO_3$	1101.6	31.21	30.75 "
$6H_2O$	108.045	3.06	3.08 "
$5Bi_2O_3,11CrO_3,6H_2O$	3530	100.00	100.09

g) $3Bi_2O_2,7CrO_3$. — Bi : Cr = 1 : 1.167. — Bleibt beim Erhitzen von Bismutylchromat d) mit starker HNO_3 und darauf folgender wiederholter Behandlung mit sd. W. zurück. Vgl. h). — Hell-orangefarbiges Pulver. Färbt sich beim Erhitzen vorübergehend dunkler. Ist unl. in W., ll in verd. HCl oder HNO_3. Wird durch Kochen mit KOH in das Chromat c) verwandelt nach: $3Bi_2O_3,7CrO_3 + 10KOH = 3Bi_2O_3,2CrO_3 + 5K_2CrO_4 + 5H_2O$. MUIR (*J. Chem. Soc.* **31**, (1877) 25 u. 645). — Ist nach Cox verunreinigtes $Bi_2O_3,2CrO_3$.

		Berechnet von WEINLAND.	MUIR.
$3Bi_2O_3$	1392.0	66.51	66.75
$7CrO_3$	701.05	33.49	33.18
$3Bi_2O_3,7CrO_3$	2093.0	100.00	99.93

h) $Bi_2O_3,4CrO_3$ *bzw.* $Bi_2O_3,4CrO_3,H_2O$. *Bismutoyldichromat.* $(BiOH)Cr_2O_7$. — Bi : Cr = 1 : 2. — 1. Bildet sich aus Bismutylchromat d) beim Kochen mit wenig konz. HNO_3: ein Teil löst sich, während sich der andere in kleine

rubinrote Kristalle verwandelt. Beim Verdunsten der Lsg. erhält man noch eine weitere Menge des Salzes. Gießt man die Mutterlauge in W., so scheidet sich orangegelbes Bismutyldichromat e) aus. Die Einw. von HNO_3 auf Bismutylchromat verläuft demnach wahrscheinlich nach: $6(BiO)_2CrO_4 + 8HNO_3 = 2(BiOH)Cr_2O_7 + (BiO)_2Cr_2O_7 + 8(BiO)NO_3 + 3H_2O$. Muir (*J. Chem. Soc.* **30**, (1876) 17). Vgl. auch Cox. — 2. Entsteht bei der Einw. von CrO_3 auf Bi_2O_3, wenn die CrO_3-Lsg. mindestens 7.8 g-Mol.CrO_3 im Liter enthält. Das Salz muß mit einer CrO_3-Lsg. gewaschen werden, die nicht weniger als 7.8 g-Mol. CrO_3 im Liter enthält, da es anderenfalls hydrolysiert wird nach: $Bi_2O_3,4CrO_3 \rightleftarrows Bi_2O_3,2CrO_3 + 2CrO_3$. Es wird schließlich zwischen porösen Thonplatten gepreßt oder in einem Platinkörbchen zentrifugiert. Cox (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 235). — Kleine, rubinrote Kristalle, u. Mk. monokline Prismen. Muir. Glänzend orange-scharlachfarben, in vollkommen trockenem Zustande an der Luft stabil. Cox. Enthält, bei 100° getrocknet 1 Mol. H_2O, Muir. Ist wasserfrei; Muir's Präparat war wahrscheinlich nicht vollständig trocken. Cox. Verliert bei 200° bis 250° das W. Bei stärkerem Erhitzen erleidet es Zers.: rötliche Dämpfe verflüchtigen sich und ein sehr dunkelgrünes Pulver bleibt zurück. Ist unl. in k. und h. W. Löst sich leicht in verd. Mineralsäuren. Wird durch längeres Kochen mit verd. HNO_3 in ein hellorange gefärbtes Chromat von unbekannter Zus. verwandelt. Löst sich in konz. HCl unter Entw. von Chlor. Muir.

	Berechnet von	Weinland.	Muir.			Cox.	
Bi_2O_3	464.0	52.57	49.51 (Mittel)				
$4CrO_3$	400.60	45.39	45.13 „	Bi_2O_3	53.7	54.1	53.8
H_2O	18.0075	2.04	1.52 „	CrO_3	46.3	46.0 bis	46.3
$Bi_2O_3,4CrO_3,H_2O$	882.6	100.00		$Bi_2O_3,4CrO_3$	100.0		

C. *Kaliumchromat-Wismutchromate.* a) $4K_2CrO_4,Bi_2(CrO_4)_3$? *Kaliumchromat-Wismutchromat.* — Ist vermutlich der beim Vermischen einer Lsg. von 2 Mol. $Bi(NO_3)_3$ mit einer solchen von 9 Mol. K_2CrO_4 entstehende eigelbe, nicht kristallinisch werdende Nd. Vgl. b). — Berechnet: 45.46% CrO_3, 24.45% K_2O; gefunden: 43.90 u. 44.09% CrO_3, 23.69 u. 22.75% K_2O. Preis u. Raymann (*Sitzungsber. d. Kgl. Böhm. Ges. d. Wissensch. zu Prag*, **1879**, 507; *J. B.* **1880**, 336).

b) $K_2Cr_2O_7,(BiO)_2Cr_2O_7$. *Kaliumdichromat-Bismutyldichromat.* Vgl. A, e). — 1. Man mischt eine Lsg. von 2 Mol. $Bi(NO_3)_3$ mit einer solchen von 3 Mol. K_2CrO_4 und läßt den entstehenden, eigelben, voluminösen Nd. solange mit der Fl. in Berührung, bis er dicht, kristallinisch und orangefarbig geworden ist. Beim Erwärmen und bei Anwendung warmer Lsgg. erfolgt diese Umwandlung rascher als bei gewöhnlicher Temperatur. Man saugt den Nd. ab, wäscht ihn einmal mit k. W. und trocknet ihn durch Pressen zwischen Filtrierpapier. Vermehrt man die Menge des Chromates, so entstehen schließlich Ndd., welche ihre gelbe Farbe beibehalten und nicht mehr deutlich kristallinisch werden; auch diese enthalten K_2CrO_4. Vgl. B, b). — 2. Fügt man $K_2Cr_2O_7$ zur Lsg. des $Bi(NO_3)_3$, so finden dieselben Erscheinungen wie bei 1) statt und man erhält bei Anwendung von 2 oder 4 Mol. $Bi(NO_3)_3$ auf 1 Mol. $K_2Cr_2O_7$ auch dasselbe Doppelsalz. — Hell- bis dunkelorangerotes, körnig- oder schuppigkristallinisches Pulver. Das verschiedene Aussehen der Salze scheint von der Konzentration und dem Säuregehalt der Lsgg. abhängig zu sein. Durch Kochen mit W. wird dem Doppelsalz das $K_2Cr_2O_7$ entzogen und es hinterbleibt Bismutyldichromat A, e). Ist l. in HCl. K. Preis u. B. Raymann.

	Berechnet von	Weinland.	Preis u. Raymann. Nach 1).		Nach 2).	
K_2O	94.27	9.83		10.28	9.85	9.49
Bi_2O_3	464.0	48.39	48.04	48.49	48.01	48.01
$4CrO_3$	400.60	41.78	41.63	41.50	41.46	41.44
$K_2Cr_2O_7,(BiO)_2Cr_2O_7$	958.9	100.00		100.27	99.32	99.34

c) $K_2Cr_2O_7,2(BiOH)Cr_2O_7,H_2O$. — Bildet sich beim Erwärmen von a) mit überschüssiger, konz. CrO_3-Lsg. — Dunkelrote, stark glänzende, körnige Kriställchen. Wird beim Behandeln mit k. W. unter Abscheidung eines gelben Wismutchromates zersetzt. PREIS u. RAYMANN.

		Berechnet von WEINLAND.	PREIS u. RAYMANN.
K_2O	94.27	7.89	
Bi_2O_3	464.0	38.82	38.69
$6CrO_3$	600.90	50.28	50.05
$2H_2O$	36.015	3.01	3.62
$K_2Cr_2O_7,2(BiOH)Cr_2O_7,H_2O$	1195.2	100.00	

Wismut und Wolfram.

Wismutsulfowolframat. $Bi_2(WS_4)_3$. — Dunkelbrauner, beim Trocknen schwarz werdender Niederschlag. BERZELIUS.

Wismut und Molybdän.

A. *Wismutmolybdat.* — Wird durch Versetzen einer Lsg. von Kaliummolybdat mit $Bi(NO_3)_3$ gefällt. — Citronengelber in 500 T. W. und in stärkeren Säuren l. Nd. RICHTER (*Ueber die neueren Gegenstände der Chemie* **1**, 49; 2, 97; **10**, 86).

B. *Ammoniumwismutmolybdat.* $(NH_4)Bi(MoO_4)_2$. — Bi wird aus schwach HNO_3-saurer Lsg. durch Ammoniumparamolybdat quantitativ als Ammoniumwismutmolybdat von konstanter Zus. gefällt. Die ursprüngliche HNO_3-saure Lsg. (ca. 5% HNO_3 enthaltend) wird mit viel überschüssiger Ammoniummolybdatlsg. versetzt, unter Zusatz von Methylorange als Indikator mit NH_3 genau neutralisiert und dann mit 1 bis 2 Tropfen 30%iger HNO_3 wieder angesäuert. Dann wird über kleiner Flamme auf einer dicken Asbestplatte unter Rühren erhitzt, bis der Nd. flockig geworden ist. Der Nd. kann nur mit $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. unzersetzt ausgewaschen werden. Der Nd. kann zur volumetrischen Bestimmung des Bi dienen. H. S. RIEDERER (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, (1903) 907; *C.-B.* **1903**, II, 1212). Dem Nd. kommt höchst wahrscheinlich die Formel $(NH_4)Bi(MoO_4)_2$ zu. Gef.: Bi : Mo = 1 : 1.95 und = 1 : 2.007; $(NH_4)_2O$ 4.24 und 4.06%; ber.: für $(NH_4)Bi(MoO_4)_2$: 4.76% $(NH_4)_2O$. E. H. MILLER u. FRANK (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, (1903) 919; *C.-B.* **1903**, II, 1213). — Ueber die Anwendung des Ammoniumwismutmolybdats zur gravimetrischen Best. des Bi: E. H. MILLER u. CRUSER (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 116; *C.-B.* **1905**, I, 960). S. auch „Analytisches", S. 949.

C. *Wismutsulfomolybdat.* $Bi_2(MoS_4)_3$. — Dunkelbrauner Nd. BERZELIUS.

D. *Wismutpersulfomolybdat.* — Kaliumpersulfomolybdat fällt Wismutsalze rotbraun. BERZELIUS.

Wismut und Uran.

Der auf der Grube „Weißer Hirsch" bei Neustädel vorkommende *Uranosphärit*, WEISBACH (*Jahrb. Miner.* **1873**, 314), ist *Bismutoyluranat.* $(BiOH)UO_4,H_2O$. Vgl. S. 957. Er bildet ziegelrote bis orangegelbe Warzen, welche beim Erhitzen unter Verknistern zu einer „Menge seidenglänzender Kristallnadeln zerfallen". D. = 6.36. Gefunden: 50.88% UO_3, 44.34% Bi_2O_3, 4.75% H_2O; berechnet: 52.60% UO_3, 42.46% Bi_2O_3, 4.94% H_2O. Cl. WINKLER (*J. prakt. Chem.* [2] 7, (1873) 5).

Wismut und Vanadin.

Wismutorthovanadat. $BiVO_4$. — Kommt bei Schneeberg vor als *Pucherit.* Kristallisiert rhombisch; a : b : c = 0.5327 : 1 : 2.3357. Die Kristalle sind sehr klein, glasglänzend,

braun, auch hyazinthrot, durchscheinend bis undurchsichtig. H. = 4. $D.^{24.5}$ 6.25. Spaltbar nach {001}. Schmilzt unter Verknistern auf Kohle vor dem Lötrohr. Löst sich in HCl unter Entw. von Cl zu einer dunkelroten Fl., welche allmählich grün wird. Gefunden: 73.16 % Bi_2O_3, 22.19 % V_2O_5, 3.66 % As_2O_5, 1.34 % P_2O_5, woraus sich $Bi_2O_3 : (V_2O_5 + As_2O_5 + P_2O_5) = 1 : 0.83$ ergibt. FRENZEL (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, (1871) 227, 361; *Jahrb. Miner.* **1872**, 97, 514, 939). Ueber die Kristallform vgl. WEBSKY (*Mineral. Mitth.* **1872**, 245; *Jahrb. Miner.* **1873**, 183). Ferner s. noch: RAMMELSBERG (*Jahrb. Miner.* **1881**, II. Ref. 330), WEISBACH (*Jahrb. Miner.* **1880**, II, 113).

Künstlichen Pucherit erhielt FRENZEL (*Jahrb. Miner.* **1875**, 680) als er die Mischung einer Lsg. von $Bi(NO_3)_3$ mit Chlorvanadin längere Zeit über H_2SO_4 stehen ließ. Nachdem die M. ganz trocken geworden war, hatten sich am Rande der Schale kleine, braune Pucheritkriställchen der Kombination {110}, {001} angesetzt.

Wismut und Mangan.

Manganonitrat-Wismutnitrat. $3Mn(NO_3)_2,2Bi(NO_3)_3,24H_2O$. — Darst. vgl. S. 974. — Blaßrosa, F. 43 bis 44° ohne Zers., $D.^{16}$ 2.42. Ist am wenigsten beständig von der ganzen Reihe. URBAIN u. LACOMBE (*Compt. rend.* **137**, (1903) 568; *C.-B.* **1903**, II, 1108).

Wismut und Arsen.

A. *Wismutarsen.* — BREITHAUPT's *Arsenglanz* von der Grube Palmbaum bei Marienberg, ein Mineral vom Aussehen des Antimonits (s. S. 701) und D. 5.39, ist unreines, zuweilen Bi-haltiges As. Gefunden: 97 % As und 3 % Bi, KERSTEN (*Schw.* **53**, (1828) 377; *Pogg.* **26**, (1832) 492), 95.86 % As und 1.61 % Bi, FRENZEL (*Jahrb. Miner.* **1873**, 25; **1874**, 677). Vgl. HINTZE (*Z. Kryst.* **11**, (1886) 606). — WERNER's Arsenikwismut ist nach WEISBACH Wismutspat (s. S. 1009) nach FRENZEL Agricolit (s. S. 1037).

a) Durch Zusammenschmelzen von 14 T. Bi mit 1 T. As erhält man eine beim Erstarren sich stark ausdehnende Legierung. — Eine Mischung von 3 T. Bi und 1 T. As dehnt sich beim Erstarren nicht aus, ist rötlich weiß und von blättrigem Bruch. MARX (*Schw.* **54**, (1828) 464). — Schmilzt man Bi mit überschüssigem As bei möglichst niedriger Temperatur unter Borsäure so lange zusammen, bis keine Dämpfe mehr entweichen, so besitzt die zurückbleibende Legierung (oder Verbindung?) eine der Formel Bi_3As_4 entsprechende Zus.; D. 8.45. A. DESCAMP (*Compt. rend.* **86**, (1878) 1065; *J. B.* **1878**, 232). — b) Wird durch Einleiten von AsH_3 in die Lsg. eines Wismutsalzes gefällt. BERZELIUS. — Die Legierungen verlieren bei längerem Erhitzen bis zum Schmelzen fast alles As. BERGMANN (*Opusc.* **2**, 281), BERZELIUS.

B. *Wismutarsenit.* $BiAsO_3,5H_2O$? — Wird durch Versetzen einer Lsg. von $BiCl_3$ in konz. NaCl-Lsg. mit wss. As_2O_3 gefällt. — Weißes Pulver. — Die (nicht mitgeteilten) Analysen ergaben einen etwas höheren Bi-Gehalt, als obiger Formel entspricht; der Wassergehalt des lufttrockenen Salzes war schwankend. A. STAVENHAGEN (*J. prakt. Chem.* [2] **51**, (1895) 35). Wismutarsenit ist ll. in HNO_3. R. SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* [2] **20**, (1879) 419). Wird durch kurzes Kochen mit NaOH- oder Na_2CO_3-Lsg. nicht zersetzt. L. JASSOY (*Arch. Pharm.* [3] **21**, (1883) 745). — Durch eine alkal. Natriumarsenitlsg. werden Bi_2O_3 und BiOCl nicht verändert, Bi_2O_5 zu BiO.OH reduziert. C. REICHARD (*Ber.* **30**, (1897) 1913). — Nach VANINO u. HARTL (*J. prakt. Chem.* [2] **74**, (1906) 142) erhält man Wismutarsenit auch durch Einw. von AsO_3H_3 auf Wismutnitrat-Mannitlsg.

C. *Wismutarsenate.* a) *Basisches.* α) $4Bi_2O_3,As_2O_5$. Vgl. das entsprechende Phosphat, S. 1007. — Wird durch Versetzen einer ammoniakalischen Lsg. von Natriumarsenat mit einer solchen von Wismutcitrat gefällt. — Weißes Pulver, wl. in W., l. in Mineralsäuren. Analysen fehlen. CAVAZZI.

β) $3Bi_2O_3,As_2O_5.2H_2O$. — [$(BiO)_2Bi(OH)_2AsO_4$, BUSZ]. — Begleitet als *Atelestit* das Kieselwismut (s. S. 1037) und bildet sehr kleine, schwefelgelbe, diamantglänzende, tafelförmige Kristalle des monoklinen Systems. H. 3 bis 4. D. 6.4. BREITHAUPT, G. VOM RATH

(*Pogg.* **136**, (1869) 422), K. Busz (*Z. Kryst.* **15**, (1889) 625). Gef.: 82.41 % Bi_2O_3, 14.12 % As_2O_5, 0.51 % Fe_2O_3, 1.92 % H_2O; ber.: 83.96 % Bi_2O_3, 13.87 % As_2O_5, 2.17 % H_2O. Busz. Vgl. Frenzel (*Jahrb. Miner.* **1873**, 793).

γ) $5Bi_2O_3,2As_2O_5,8H_2O$. — [$Bi(BiO)_9(AsO_4)_4,8H_2O$, Winkler]? — Ist vermutlich die Zus. des *Rhagits* von der Grube „Weißer Hirsch“ bei Neustädel. Er bildet grüne, wachsglänzende, zum Teil traubenförmig verwachsene, mikrokristallinische Kügelchen. H. 5. D. 6.82. A. Weisbach (*Jahrb. Miner.* **1871**, 869). Analyse: 72.76 % Bi_2O_3, 14.20 % As_2O_5, 1.62 % (Al_2O_3 + Fe_2O_3), 1.47 % CoO, 0.50 % CaO, 4.62 % H_2O, 3.26 % Bergart. Cl. Winkler (*J. prakt. Chem.* [2] **10**, (1874) 190).

b) *Normales.* $BiAsO_4$. α) *Wasserfrei.* — Darst. analog der des entsprechenden Phosphates. — Monokline, von Hemipyramiden begrenzte Prismen. Gleicht dem entsprechenden Phosphat. $D.^{15}$ 7.142. Ber.: 66.91 % Bi_2O_3; gef.: 66.80 % Bi_2O_3. A. de Schulten (*Bull. soc. chim.* [3] **29**, (1903) 723; *C.-B.* **1903**, II, 615).

β) *Mit* $^1/_2$ H_2O. — 1. Wird durch H_3AsO_4 oder Alkalimetallarsenate aus Lsgg. von $Bi(NO_3)_3$ gefällt. Scheele, Berzelius, Salkowski (*J. prakt. Chem.* **104**, (1868) 170). Für die Zus. des Nd. ist es gleichgültig, ob die $Bi(NO_3)_3$-Lsg. schwach oder stark HNO_3-sauer ist, und ob die H_3AsO_4 in kleinerem oder größerem Ueberschusse zugesetzt wird. Salkowski. — Auf die vollständige Fällbarkeit des Bi durch H_3AsO_4 hat Salkowski eine gewichtsanalytische, Kuhara (*Chem. N.* **41**, (1880) 153; *J. B.* **1880**, 1191) eine maßanalytische Bestimmungsmethode des Bi gegründet. — 2. Scheidet sich bei der Behandlung von As-haltigem Bi mit konz. HNO_3 in der Wärme aus. R. Schneider (*J. prakt. Chem.* [2] **20**, (1879) 418). Vgl. oben S. 938. — 3. Man fällt eine Wismutnitrat-Mannitlsg. mit H_3AsO_4. Vanino u. Hartl (*J. prakt. Chem.* [2] **74**, (1906) 142). — Enthält bei 100 bis 120° getrocknet $^1/_2$ Mol. H_2O. Salkowski. — Weißes, geschmackloses Pulver. U. Mk. sehr kleine, kugelige, sternförmige oder oktaedrische Gebilde, auch trübe, amorphe Flocken; die letzteren entstehen vorwiegend bei großem Ueberschuß der H_3AsO_4-Lsg., während ihre Menge bei vorwaltendem Bi-Salz sehr klein ist. K. Haushofer (*Mikroskop. React.* **1885**, S. 140). Verliert das Kristallwasser erst beim Glühen. Salkowski. Ist schwer schmelzbar. Scheele. Glüht man mit Kohle, so verflüchtigt sich As und As-haltiges Bi bleibt zurück. Berzelius. Ist swl. in Wasser. Salkowski. Löst sich etwas in HNO_3 und zwar mehr in h. konz., als in verd. k. Säure. Schneider. Ist bei Ggw. von H_3AsO_4 auch in starker HNO_3 swl., ist dagegen etwas l. in einer Lsg. von $Bi(NO_3)_3$. Salkowski. Wird von einer konz. $Bi(NO_3)_3$-Lsg., welche wenig freie HNO_3 enthält, nur in Spuren gelöst. Schneider. Löst sich in HCl. Thénard. Wird durch Alkalien und NH_3 auch bei längerer Behandlung in der Siedehitze nicht vollständig zersetzt; die Trennung des Bi läßt sich durch wiederholte Fällung der HCl-sauren Lsg. mit NH_3 erreichen. Salkowski.

		Ber. von Weinland.	Salkowski. Nach 1) bei 100—120° getrocknet. a)	b)	c)
Bi_2O_3	464.0	65.17	64.15	63.50	65.70
As_2O_5	230.0	32.30	32.52	34.02	
H_2O	18.0075	2.53	2.34	2.57	1.91
$2(BiAsO_4,{}^1/_2H_2O)$	712.0	100.00	99.01	100.09	

	Geglüht.	Ber. von Weinland.	Salkowski.
Bi_2O_3	464.0	66.86	64.97
As_2O_5	230.00	33.14	33.37
$2BiAsO_4$	694.0	100.00	98.34

a) war aus schwach saurer Lsg. mit mäßigem Ueberschuß von H_3AsO_4, b) aus stark saurer Lsg. mit großem Arsensäureüberschuß, c) aus schwach saurer Lsg. mit geringem Ueberschuß von H_3AsO_4 gefällt worden. Salkowski.

D. *Wismutpyrosulfarsenit.* $Bi_4(As_2S_5)_3$. — Rotbrauner Nd., nach dem Trocknen schwarzbraunes Pulver. Schmilzt leicht. Bei stärkerem Erhitzen verflüchtigt sich As_2S_3 und ein geschmolzenes, durch Erhitzen nicht zersetzbares, basisches Sulfarsenit bleibt zurück; dieses ist nach dem Erstarren grau, metallglänzend und von kristallinischem Bruche. Berzelius.

E. *Wismutpyrosulfarsenat.* $Bi_4(As_2S_7)_3$. — Dunkelbrauner Nd., im Ueberschuß des Natriumsulfarsenates löslich. Berzelius.

F. *Uranylwismutarsenat.* — Der *Walpurgin* von Schneeberg ist ein Uranylwismutarsenat, $3UO_3,5Bi_2O_3,2As_2O_5,10H_2O$. Die triklinen Kristalle sind gipsähnlich, orangegelb, diamant- und fettglänzend. H. 3.5. D. 5.64. SCHRAUF (*Miner. Mitth.* **1872**, 181), WEISBACH (*Jahrb. Miner.* **1871**, 869; **1873**, 314). — Beim Glühen werden die Kristalle, ohne ihre Form zu verlieren, braun und beim darauffolgenden Erkalten dunkelorangegelb. Analyse: 59.34 und 61.43% Bi_2O_3, 20.54 und 20.29% UO_3, 13.03 und 11.88% As_2O_5, 4.65 und 4.32% H_2O. CL. WINKLER (*J. prakt. Chem.* [2] **7**, (1873) 6). — Der *Mixit* ist ein Kupferwismutarsenat. SCHRAUF (*Z. Kryst.* **4**, (1880) 277), HILLEBRAND (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **35**, (1888) 298).

Wismut und Antimon.

A. *Wismutantimon.* — Beide Metalle lassen sich in jedem Verhältnis zusammenschmelzen. Die Legierungen sind spröde. MARX (*Schw.* **58**, (1830) 464). Nach MATTHIESSEN u. HOLZMANN (*Pogg.* **110**, (1860) 21) zeigen Legierungen verschiedener Zusammensetzung folgende Dichten:

	Gefunden.	Temp.	Berechnet.
Sb_2Bi	7.864	9.7°	7.856
SbBi	8.392	11.0°	8.385
$SbBi_2$	8.886	14.0°	8.888
$SbBi_4$	9.227	12.1°	9.272
$SbBi_6$	9.435	9.4°	9.433

Im vorstehenden ist Bi = 208.0, Sb = 122.3. Den berechneten Werten ist als D. für das Bi 9.823 bei 12.3°, HOLZMANN, als dasjenige für das Sb 6.713 bei 14.3°, MATTHIESSEN, zugrunde gelegt. Sämtliche Legierungen ziehen sich beim Erstarren sehr stark zusammen, so daß beim Erkalten der geschmolzenen Legierungen durch die fest gewordene Oberfläche flüssiges Metall durchdringt. MATTHIESSEN. Nach MARX dehnt sich eine Legierung von gleichen Teilen beim Erstarren stark aus, eine solche von 1 T. Bi mit 2 oder 4 T. Sb weniger. — H. GAUTIER (*Contrib. à l'étude des alliages, Paris* 1901, S. 114) fand, daß die Temperaturen, bei denen die Kristallisation der Sb-Bi-Schmelzen beginnt, mit steigendem Bi-Gehalt kontinuierlich vom F. des Sb zum F. des Bi sinken; er schloß hieraus, daß Sb und Bi zwei isomorphe Elemente sind und daß die Legierungen beider Metalle aus isomorphen Mischkristallen bestehen (nach HÜTTNER u. TAMMAN). — Wenn man Sb-Bi-Legierungen (in Mengen von 50 g) in kleinen hessischen Tiegeln an der Luft abkühlen läßt, so scheidet sich zu Beginn der Kristallisation die Hauptmenge des schwer schmelzbaren Sb, vielleicht in isomorpher Mischung mit wenig Bi, dessen Menge mit sinkender Temperatur wahrscheinlich etwas steigt, aus; dadurch bleibt eine wismutreiche Schmelze zurück, aus der sich Bi-reiche Mischkristalle, deren Sb-Gehalt mit sinkender Temperatur immer kleiner wird, ausscheiden, bis schließlich reines Bi kristallisiert. Es bilden sich, wenn die Abkühlung mit gewöhnlicher Geschwindigkeit vor sich geht, die Mischkristalle mittlerer Konzentration, etwa von 80 bis 20% Sb nicht, oder nur in sehr geringer Menge. Verlangsamt man die Abkühlung, so wird auch die Menge der Mischkristalle mittlerer Zus. größer und es ist wohl möglich, daß bei sehr langsamer Abkühlung jede Schmelze zu einem Konglomerat untereinander homogener Mischkristalle erstarrt. HÜTTNER u. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 131). Abkühlungskurven und Photogramme von Schliffen verschiedener Legierungen s. im Original. — Ueber das Potential von Bi-Sb-Legierungen. PUSCHIN (*J . russ. phys.-chem. Ges.* **39**, 528; *C.-B.* **1907**, II, 2027).

Ueber eine Legierung von Bi, Sb und Zn: A. WRIGHT (*Proc. Roy. Soc.* **52**, (1893) 540).

B. *Wismutantimonate.* a) *Bismutylorthoantimonat.* $(BiO)_3SbO_4,{}^1/_2H_2O$. — Man versetzt eine Lsg. von 4 g $KSbO_3$ mit einer solchen von 2 g Ammoniumwismutcitrat und wäscht den entstehenden Nd. sorgfältig mit W. aus. (Das Ammoniumwismutcitrat stellt

man durch Auflösen von Wismutcitrat in wenig W. unter Zusatz von NH_3 und K... der Lsg. bis zum Verschwinden der alkal. Rk. dar). — Weißes Pulver. Löst sich in ... Analysen fehlen. Cavazzi (*Gazz. chim. ital.* **15**, (1885) 37; *J. B.* **1885**, 551).

b) *Wismutorthoantimonat.* $BiSbO_4,H_2O$. — Bildet sich beim Fällen einer Lsg. ... 6 g $KSbO_3$ mit 2 g Wismutammoniumcitrat. Der Nd., aus welchem das $KSbO_3$ ... h. W. sehr schwer auszuwaschen ist, stellt möglicherweise ein Doppelsalz dar. — W... schwer schmelzbares Pulver. Wird beim Erhitzen vorübergehend gelb. Wird von W. ... beim Kochen nicht verändert. Ist l. in HCl. Cavazzi. W. Hampe (*Z. anal. Chem.* ... (1874) 192) gibt dem Wismutantimoniat die Formel $Bi(SbO_3)_3$.

C. *Wismutsulfantimonat.* — Vgl. S. 720. — Dunkelbrauner Nd. Enthält wegen des Gehaltes der Bi-Salzlsg. an freier Säure Bi_2S_3 und Sb_2S_3 beigemengt. Rammelsberg (*Pogg.* **52**, (1841) 236).

D. Ueber die Schmelzkurve von $BiS\text{-}Sb_2S_3$-Gemischen: Pélabon (*Compt. rend.* **1..** (1903) 920; *C.-B.* **1904**, I, 79).

E. $(NH_4)J,(Bi,Sb)J_3,2H_2O$. — Ein Doppelsalz von bis auf den Wassergehalt mit $(NH_4)J,BiJ_3,H_2O$ (s. S. 1004) übereinstimmender Zus. *mit teilweiser Vertretung des Bi durch Sb*, $NH_4J,(Bi,Sb)J_3,2H_2O$ kristallisiert aus der gemischten alkoholischen Lsg. von Kaliumantimonjodid (S. 796) mit Ammoniumwismutbromid. Außerdem bildet es sich bei der Einw. von J auf ein Gemenge von Bi und Sb in einer Lsg. von NH_4Cl. — Schwarze prismatische Kristalle des tetragonalen Systems, isomorph mit dem entsprechenden Ammoniumantimonjodid (S. 766). Ist gepulvert rot. Nicklès (*Compt. rend.* **51**, 1097; *J. Pharm.* [3] **40**, (1861) 321).

			Nicklès.
NH_4	18	2.50	2.47
BiSb	156	21.39	21.39
4J	508	70.19	69.78
$2H_2O$	36	5.91	6.34
$NH_4J(Bi,Sb)J_3,2H_2O$	718	99.99	99.88

F. $NaJ,(Bi,Sb)J_3,H_2O$. — Durch Behandeln von Bi und Sb in einer konz. Lsg. von NaCl. Nicklès (s. S. 1034).

Wismut und Tellur.

A. *Wismuttritellurid.* Bi_2Te_3. — Tellur und Wismut lassen sich in jedem Verhältnis zusammenschmelzen. Berzelius. — Sowohl aus dem Schmelzdiagramm wie aus der mkr. Untersuchung der Schliffe von Te-Bi-Legierungen folgt, das Bi_2Te_3 die einzige zwischen Bi und Te existierende Verb. ist. Mönkemeyer (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 415). Die Schmelzkurve der Wismut-Tellurlegierungen zeigt außer den Schmelzpunkten der reinen Stoffe (für reines Bi = 267° und für reines Te = 428°) ein Maximum (573°) bei einem *Gehalt* von 52.14 Gew.-% Bi, entsprechend der Verb. Bi_2Te_3, und zwei eutektische Punkte (261°, 99.08 Gew.-% Bi und 388°, 13.91 Gew.-% Bi). Mönkemeyer.

Das in der Natur sich findende *Tellurwismut* besitzt in seinen reinsten Vorkommnissen von Nord-Amerika die einem *Wismuttritellurid*, Bi_2Te_3, entsprechende Zus. Vgl. das Folgende.

B. Der *Tetradymit* von Siebenbürgen und Nordamerika stellt ein Wismutsulfotellurid, Bi_2Te_2S, dar. Da der Tetradymit rhomboedrisch, wie Bi und Te, kristallisiert, und da auch Tellurwismute (A) von anderer Zus. als die angegebene vorkommen (s. unten), wurden diese Mineralien von G. Rose (*Pogg.* **83**, (1851) 127) als isomorphe Mischungen von Bi mit Te angesehen. Neuerdings faßt man sie meistens als Telluride auf, wonach das Tellurwismut der Formel Bi_2Te_3 als *Tellurwismutglanz*, Groth, zu bezeichnen ist. Vgl. hierüber Hausmann (*Jahrb. Miner.* 1852, 698), Retgers (s. S. 861) und Groth (*Tabellen* 4. Aufl. (1898) S. 18). — Der *Tetradymit.* Haidinger (Spießglanzsilber von Werner, Molybdänsilber von Mohs, prismatoidischer Wismutglanz von Wehrle) besitzt das Axenverhältnis a : c = 1 : 1.5865. Er ist basisch vollkommen spaltbar. Breithaupt (*Schw.* **52**, (1828) 170), Haidinger (*Z. Phys. Math.* **9**, 130), G. Rose. Die Kristalle sind klein, würfelförmig oder tafelförmig, zinnweiß bis stahlgrau, metallglänzend. Außerdem tritt er derb und in blättrig-körnigen Aggregaten auf. H. = 1 bis 2. D. 7.4 bis 7.6. Bi_2Te_3 ist blättrig-kristallinisch und ist

auch im übrigen dem Tetradymit sehr ähnlich. GENTH. Erhitzt man den Tetradymit in einer Glasröhre, so sublimiert Tellur in Tropfen. Er schmilzt leicht vor dem Lötrohr auf Kohle unter Verbreitung eines Geruches nach S und Se und verbrennt mit bläulicher Flamme unter Hinterlassung eines glänzenden, silberweißen Metallkornes, das sich beim Erkalten mit einer rötlichen Haut überzieht und Sprödigkeit sowie körnigen Bruch zeigt. Löst sich leicht in HNO_3 unter Abscheidung von Schwefel. WEHRLE (*Schw.* **39**, (1823) 482; *Z. Phys. Math.* **9**, 133 und 144).

Tellurwismutglanz.		Berechnet von WEINLAND.	GENTH. a)	GENTH. b)	BALCH. c)
2Bi	416.0	52.06	53.07	51.56	51.46
3Te	383.1	47.94	48.19	49.79	48.26
Bi_2Te_3	799.1	100.00	101.26	101.35	99.72

a) und b) von Virginia enthaltene Spuren von Selen, GENTH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **19**, (1855) 15; *J. B.* **1855**, 907), ebenso c) mit dem spez. Gew. 7.64 bei 18° von Georgia, BALCH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **35**, (1863) 99; *J. B.* **1863**, 794).

Tetradymit.		Berechnet von WEINLAND.	a)	b)	c)	d)	e)	f)
2Bi	416.0	59.14	58.30	60.0	59.77	58.80	61.35	59.24
2Te	255.4	36.30	36.05	34.6	34.75	35.05	33.84	34.41
S	32.063	4.56	4.32	4.8	4.18	3.65	5.27	5.16
Bi_2Te_2S	703.5	100.00	98.67	99.4	98.70	97.50	100.46	98.81

a), b) und c) von SCHUBKAU; a) nach BERZELIUS (*Pogg.* **1**, 271); b) nach WEHRLE enthält Spuren Selen; c) nach LOCZKA (*Z. Kryst.* **20**, (1892) 319); d) von Virginia enthält Spuren Selen und außerdem 2.70% Gold, Fe_2O_3 und Gangart, JACKSON (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **10**, 78; *J. B.* **1850**, 700); e) von Nord-Carolina mit Spuren von Selen nach GENTH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **16**, 81; *J. B.* **1853**, 777); f) von Montana enthält 0.14% Selen, GENTH (*J. prakt. Chem.* [2] **10**, (1875) 357). Weitere Analysen s. RAMMELSBERG, *Mineralchemie.*

In einem gediegenen Wismut von Bolivia fand FORBES (s. unter „Tellur", S. 853) 5.6% Te. — Ein dem Tetradymit sehr ähnliches Mineral von Cumberland besteht nach RAMMELSBERG aus 84.33% Bi, 6.73% Te und 6.43% S. — Der *Wehrlit* von Deutsch-Pilsen ist ein schwefelarmes, mehr oder weniger Ag führendes Tellurwismut. SIPÖCZ (*Ber.* **19**, (1886) 98). — Der *Joseït* von San-José in Brasilien, hexagonale, dünne, licht-stahlgraue, stark metallglänzende, nach {0001} spaltbare Platten, $D.^{19}$ 8.0, v. KOBELL besteht aus 79.15% Bi, 15.93% Te, 3.15% S und 1.48% Se, DAMOUR (*Ann. Chim. Phys.* [3] **13**, (1845) 372), aus 81.23% Bi, 14.67% Te, 2.84% S, 1.46% Se, GENTH (*J. B.* **1885**, 2266). — C. FISCHER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **7**, (1849) 286; *J. B.* **1849**, 748) fand in einem Tellurwismut (s. oben) von Virginia angeblich 6.8% Se; JACKSON und GENTH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **10**, 78; **19**, 15) fanden darin nur Spuren davon. — S. auch *Grünlingit* (unter „Tellur", S. 853).

C. *Bismutyltellurat.* $(BiO)_2TeO_4,nH_2O$. — Ein solches stellt der *Montanit* von Montana und Nord-Carolina ein Verwitterungsprodukt des Tetradymits dar. — Erdige, weiche, gelblich-grüne M. Verliert beim Erhitzen sein W. und löst sich in HCl unter Entw. von Cl. Analyse: 1. 66.78% Bi_2O_3, 26.83% TeO_3, 5.94% H_2O, 0.56% Fe_2O_3, 0.39% PbO. 2. 68.78% Bi_2O_3, 25.45% TeO_3, 3.47% H_2O, 1.26% Fe_2O_3, 1.04% CuO. GENTH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **45**, (1868) 306; *J. B.* **1868**, 1000).

D. *Wismutsulfotellurit.* Vgl. S. 892. — Dunkelbrauner Nd., nach dem Trocknen schwarz. Verliert beim Erhitzen S unter Uebergang in eine graue metallglänzende Masse. BERZELIUS.

Wilhelm Prandtl.

Ergänzungen und Berichtigungen.

RADIOAKTIVE STOFFE.

Grundlegende Werke über Radioaktivität. — Zu S. 1, Z. 6 v. o.

E. Rutherford. *Die Radioaktivität.* J. Springer, *Berlin* 1907. 597 S.
C. Rutherford. *Radioaktive Umwandlungen.* Vieweg u. Sohn, *Braunschweig* 1907. 285 S.

Weitere zusammenfassende Arbeiten:

Sz. Béla. *Radium és Radioaktivitá. Budapest* 1905. 85 S.
G. A. Blanc. *Radioattività.* U. Hoepli, *Mailand* 1907. 286 S.
R. Börnstein u. R. Markwald. *Sichtbare und unsichtbare Strahlen.* B. G. Teubner, *Leipzig* 1905. 124 S. (Aus „Natur und Geisteswelt" Nr. 64.)
J. Daniel. *Radioaktivité. Paris* 1905. 120 S.
W. Frommel. *Radioaktivität.* G. J. Göschen, *Leipzig* 1907 (Göschen-Sammlung Nr. 317).
H. Greinacher. *Radium.* Veit u. Co., *Leipzig* 1907. 60 S.
P. Gruner. *Die radioaktiven Substanzen und die Theorie des Atomzerfalls.* A. Francke, *Bern* 1906. 103 S.
O. Hahn. *Zerfall der radioaktiven Elemente.* Urban u. Schwarzenberg. *Berlin* 1907. 31 S.
W. Hampson. *Radium explained.* Jack, *Edinburgh* und *London* 1905, 122 S.
H. C. Jones. *Ueber die elektrische Natur der Materie und die Radioaktivität.* A. Constable u. Co., *London* 1906. 216 S.
K. v. Papius. *Das Radium und die radioaktiven Stoffe.* G. Schmidt, *Berlin* 1905. 90 S.
A. Righi. *Die moderne Theorie der physikalischen Erscheinungen. Leipzig* 1905. 172 S.
J. Stark. *Die Radioaktivität.* Winkelmann, Handbuch der Physik II. Auflage 1905. Band IV, 654 bis 685.

Abschnitt I. Ueberblick.

A. Geschichtliches. — Zu S. 2, Z. 10 v. o. — Aktinium ist nicht eine Umwandlungsform des Emaniums, sondern mit Emanium identisch. Vgl. hierzu S. 1075.

B. Vorkommen der radioaktiven Mineralien. — Zu S. 2. — Siehe ferner: K. A. Hofmann u. F. Zerban (*Ber.* **35**, (1902) 351; **36**, (1903) 309); J. Knett (*Wien. Akad. Ber.* **113**, (1904) 753); J. Hoffmann (*Zeitschr. f. prakt. Geolog.* **123**, (1904) 172); S. M. Losanitch (*Ber.* **37**, (1904) 2904); E. P. Adams (*Sill. Amer. J.* **19**, (1905) 321); J. Danne (*Compt. rend.* **140**, (1905) 241). Vgl. ferner Vorkommen von Radium S. 1060, sowie Radioaktivität des Erdbodens. S. 1081.

Zu S. 2, Z. 4 v. u. — Es ist nicht wahrscheinlich, daß in tieferen Erdschichten Radium in größeren Mengen vorkommt, als an der Erdoberfläche. Vgl. S. 1063, 1081.

Zu S. 2, Z. 2 v. u. — *Ist die Radioaktivität eine allgemeine Eigenschaft der Elemente?* — *Die Radioaktivität von gewöhnlichem Blei.* — Die Elektrizitätszerstreuung in einem für sich vollständig geschlossenem Metallgefäß wird um 17.5 bis 25 % vermindert, wenn man das Gefäß mit einem Mantel aus Blei umgibt oder es in einem großen Wasserbehälter eintaucht, Cooke (*Phil. Mag.* [6] **6**, (1903) 403); Rutherford u. Cooke (*Phys. Rev.* **16**, (1903) 183); Mc. Lennan u. Burton (*Phys. Rev.* **16**, (1903) 184; *Phil. Mag.* **5**, (1903) 707). — Nach C. T. R. Wilson (*Proc. Roy. Soc.* **68**, (1903) 151) wird die Ionisierung der Luft in einem hermetisch geschlossenen Elektroskop nicht geändert, gleichgültig ob dies in einem Eisenbahntunnel oder frei an der Erdoberfläche aufgestellt wird; vgl. dagegen H. Geitel (*Ber. Phys. Ges.* 8, (1906) 23). — Die von Cooke beobachtete Verminderung der Ionisation ließ sich nicht auf Null herabdrücken, vielmehr blieb ein Restbetrag, wie dick auch der angewandte Schirm sein mochte. — Die spontane Ionisierung in einem geschlossenen Gefäß variiert mit dem Material, aus welchem die Gefäßwandungen gemacht sind, Cooke; Strutt (*Phil. Mag.* 5, (1903) 680); Mc. Lennan u. Burton (*Phil. Mag.* **5**, (1903) 707; **6**, (1903) 343); A. Righi (*Mem. Bolog* [1] **6**, (1904) 149); N. R. Campbell (*Phil. Mag.* **9**, (1905) 531); Wood (*Phil. Mag.* **9**, (1905) 550). — Der Einfluß der Wandungen wird durch Abschaben der Oberfläche des Materials nicht beseitigt, A. Righi. — Wood stellte geschlossene Räume aus verschiedenen Materialien her und bestimmte in jedem den Betrag der Ionisierung der Luft; wurde hinterher jeder dieser Räume der Reihe nach mit einem und demselben Metall umgeben, so verminderte sich die Ionisierung im Inneren. Analoge Resultate erhielt Campbell (*Jahrb. f. Radioaktivität* 2, (1905) 434); Campbell findet, daß das Verhältnis der Intensitäten der von verschiedenen Metallen ausgesandten Strahlungen für verschiedene Proben desselben Metalls konstant ist, daß ferner die Aktivitätsreihe (α-Strahlung), in welche die verschiedenen Metalle von verschiedenen Beobachtern eingeordnet werden, angenähert die gleiche ist. (Obenan steht Blei, vgl. die nachfolgenden Zeilen).

Die Radioaktivität des Bleis und des Kaliums. — Die spontane Ionisierung der Luft ist in Gefäßen aus Blei wesentlich höher als bei anderen Materialien, Righi, Campbell, Wood, A. S. Eve. — Dieses Verhalten des Bleis ist als Beweismittel für die Ansicht angesprochen worden, daß eine gewisse Radioaktivität auch anderen Stoffen als den eigentlichen Radioelementen, Uran, Thorium, Aktinium, Radium und deren Abkömmlingen zukommt. — Blei entwickelt auch in Lösungen keine Emanation, Campbell (*Phil. Mag.* **9**, (1905) 531; *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **13**, (1906) 282); A. Wood (*Phil. Mag.* **9**, (1905) 550); die Ursache der Bleistrahlung kann demnach weder Radium, Aktinium, noch Radiothorium sein. — Die schwache natürliche α-Aktivität des Bleis und seiner Verbindungen ist auf einen Gehalt an Radium F (Polonium) zurückzuführen, Elster u. Geitel (*Phys. Zeitschr.* **7**, (1906) 841; **8**, (1907) 273, 776). Die aktive Substanz im Blei besitzt die gleiche Halbierungskonstante wie RaF., der Ionisierungsbereich der α-Strahlen in Luft stimmt mit dem der Poloniumstrahlen überein, die Substanz läßt sich, ebenso wie Polonium, aus HCl-saurer Lösung auf Kupferplatten niederschlagen, Elster u. Geitel. — Elster u. Geitel setzen käufliches Bleioxyd durch HCl in Chlorid um und fällen die durch Abgießen erhaltene klare Flüssigkeit, nach teilweisem Neutralisieren der Säure durch Ammoniak, mittels H_2S. Die α-Strahlung des getrockneten Niederschlags betrug das 30 bis 300fache von der des verwendeten Bleioxyds, auf gleiche Oberflächen der Substanz bezogen. Gewöhnliches Blei enthält in der Regel Spuren von Radium D gelöst, das entsprechend seiner großen Halbierungskonstante auf lange Zeit Radium E und Radium F entwickelt, von denen das letztere sich durch seine α-Strahlung als Ionisator der Luft bemerkbar macht, Elster u. Geitel (*Phys. Zeitschr.* 8, (1907) 776). — Die natürliche Aktivität des Bleis ist nicht für alle Sorten gleich; sehr alte Proben sind inaktiv, Mc. Lennan, Elster u. Geitel.

Kalium sendet nach Campbell u. Wood (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* **14**, (1907) 211) β-Strahlen aus, deren schnellste etwa ein Durchdringungs-

vermögen der β-Strahlen des Urans aufweisen. Von anderer Seite liegen über die „Kalium-Aktivität" keine Arbeiten vor. Nach Ebler (*Verh. des naturhist. med. Vereins z. Heidelberg* 9, (1907) 87) ist in der Maxquelle zu Bad Dürkheim ein neues, der Gruppe der Alkalimetalle zugehöriges radioaktives Element von hohem Atomgewicht enthalten.

C. Natur der von radioaktiven Stoffen ausgesandten Strahlen. — Zu S. 3.

I. *Allgemeines.* — Zu S. 3. — Man unterscheidet neuerdings zwischen α-, β-, γ- und δ-Strahlen. Letztere sind β-Strahlen von einer so kleinen Geschwindigkeit (vgl. S. 3, Z. 13 v. o.), daß sie nicht imstande sind, das Gas, welches sie durchsetzen, in nachweisbarer Weise zu ionisieren. J. J. Thomson (*Proc. Cambridge Soc.* 13, (1905) 49; *Nat.* 71, (1905) 438). — Bragg (*Phil. Mag.* 14, (1907) 429) versucht neuerdings, die Wirkung für die α-, β- und γ-Strahlen auf das Aussenden von δ-Strahlen zurückzuführen.

Von der Erde gehen, abgesehen von den mit Wasser bedeckten Flächen, α-, β-, γ-Strahlen aus; als Folge der Radioaktivität ergibt sich somit an der Erdoberfläche eine allgegenwärtige, unausgesetzt tätige Strahlung, der der Mensch nicht entgehen kann. Cooke (*Phil. Mag.* 6, (1903) 403); vgl. auch den vorhergehenden Abschnitt. Elster u. Geitel (*Phys. Zeitschr.* 6, (1905) 733) konstatierten, daß die Ionisierung um 28% zurückging, wenn der Zerstreuungsapparat, anstatt an der Erdoberfläche, auf der Sohle eines großen Steinsalzbergwerkes (Hedwigsburg) aufgestellt wurde. (Reine Mineralien, wie Steinsalz, Quarz, $CaCO_3$ lassen keine Spur eigener Radioaktivität erkennen; die den Apparat rings umgebenden Steinsalzschichten schirmten die ionisierenden Strahlen zum Teil ab.) — Die Verteilung der Intensität der Strahlung von radioaktiven Körpern geschieht nicht gemäß dem Lambert'schen Gesetz, E. Rutherford (*Phil. Mag.* 12, (1906) 152). — Die Radiumstrahlung wird durch einen Druck von 3000 kg/qcm nicht beeinflußt, Fr. E. Adams u. Eve (*Nat.* 76, (1907) 269); Schuster (*Nat.* 76, (1907) 269). In diesem Druck entsprechenden Tiefen von 80 km unter der Erde entwickelt also Radium genau so viel Wärme wie an der Erdoberfläche. Wäre das Radium gleichmäßig in der Erde verteilt, so müßte die Temperatur nach dem Erdinnern viel schneller wachsen, als es der Fall ist.

II. *Spezielles.* A. *α-Strahlen.* — Zu S. 3, Z. 19 v. u. — H. Becquerel (*Compt. rend.* 142, (1906) 365; *Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 177; *Phil. Mag.* 11, (1906) 722); B. B. Boltwood (*Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 489, 915); W. H. Bragg (*Phil. Mag.* 11, (1906) 754; *Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 143, 452); W. H. Bragg u. R. Kleemann (*Phil. Mag.* 11, (1906) 466, 617); H. Le Bronson (*Phil. Mag.* 11, (1906) 806); R. K. Mc. Clung (*Phil. Mag.* 11, (1906) 131); P. Ewers (*Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 148); H. Greinacher (*Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 225); O. Hahn (*Phil. Mag.* 11, (1906) 793; 12, (1906) 82, 242; *Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 412, 456, 557, 855); B. Kučera u. B. Mašek (*Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 337, 630, 650); M. Levin (*Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 519); L. Meitner (*Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 588); E. Meyer (*Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 917; *Ber. Phys. Ges.* 8, (1906) 588); E. Rutherford (*Phil. Mag.* 11, (1906) 166, 553; 12, (1906) 134, 348; *Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 137); E. Rutherford u. O. Hahn (*Phil. Mag.* 12, (1906) 371); H. W. Schmidt (*Ann. Phys.* 21, (1906) 609); F. Soddy (*Nat.* 74, (1906) 316); J. Stark (*Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 892); B. Walter (*Ann. Phys.* 20, (1906) 327). — Die von den verschiedenen Radioelementen ausgesandten α-Teilchen besitzen dieselbe Masse; das Verhältnis: Elektrische Ladung zu Masse ($^e/_m$) ist für alle von allen Substanzen ausgeschleuderten α-Teilchen das gleiche: 5.07×10^3 abs. E., E. Rutherford u. O. Hahn (*Phil. Mag.* 12, (1906) 371); E. Rutherford (*Jahrb. d. Radioaktivität* 4, (1907) 1). — Bei den älteren Versuchen wurden immer dickere Schichten eines Radiumsalzes im radioaktiven Gleichgewicht als Strahlungsquelle verwendet; das Verfahren ist fehlerhaft. Einheitl[illegible] für die Geschwindigkeit lassen sich

nur erwarten, wenn man von dem strahlenden Körper molekulare Schichten benutzt. RUTHERFORD setzte deshalb ein kurzes Stück Platindraht der Radiumemanation aus; nach Entfernung von derselben ist nach Verlauf von 15 Minuten nur noch Radium C als unendlich dünner Belag vorhanden, das nunmehr eine homogene Strahlung aussendet. Der Krümmungsradius der Bahn der α-Strahlen des Radium C beträgt in einem Felde von 10000 abs. Einheiten 40.6 cm, E. RUTHERFORD. — Die Masse der α-Partikel der verschiedenen Zerfallsprodukte erfährt infolge des Passierens von dünnen Metallschichten keine Aenderung (wohl aber die Geschwindigkeit), RUTHERFORD u. O. HAHN; RUTHERFORD (*Phil. Mag.* **11**, (1906) 553; **12**, (1906) 134). — Die Anfangsgeschwindigkeit der α-Strahlen von RaC beträgt $2{,}06 \times 10^9$ cm/sec.

O. WIGGER (*Dissert. Göttingen* **1905**; *Jahrb. d. Radioaktivität* **2**, (1905) 414) konnte dagegen die magnetische Ablenkung der α-Strahlen des Radiotellurs nicht nachweisen und folgert (im Gegensatz zu E. RUTHERFORD), daß die stark absorbierbaren α-Strahlen des Radiotellurs unmöglich identisch mit den α-Strahlen des Radiums sein können.

Identifizierung der α-Teilchen mit Heliumatomen. — Aus der Tatsache, daß sich aus Radiumemanation Helium bildet (vgl. S. 32, VI), folgt, daß dieses Gas entweder eines der Endprodukte der ganzen Umwandlungsreihe des Radiums oder daß es im letzten Grunde aus den fortgeschleuderten α-Teilchen besteht. Die letztere Auffassung hat zur Zeit die größere Wahrscheinlichkeit für sich. Vgl. ferner: Nachtrag, S. 1068. — Die Radiumemanation, nachdem sie die ersten Umwandlungsphasen durchlaufen hat, zerfällt weiterhin nur sehr langsam. Wäre Helium das Endprodukt, so würden sich von diesem Gase binnen einiger Wochen nur unmerkliche Mengen ansammeln können. (Als eines der Zwischenprodukte müßte sich Radium D bilden und dieses braucht 40 Jahre, um zur Hälfte zu zerfallen!). Helium kann also keinesfalls das Endprodukt der Reihe darstellen. — Aus der Größe des Quotienten $e/m = 5.07 \times 10^3$ abs. E. folgt, daß die Materie des α-Partikels nur aus Helium oder aus Wasserstoff bestehen kann, vgl. RUTHERFORD (*Radioaktivität* (1907) S. 494). — Der Wert e/m für das Wasserstoffatom ist 10^4, also doppelt so groß, wie für das α-Teilchen. Ueber die Natur des letzteren kommen nach RUTHERFORD drei Hypothesen in Betracht: 1. Das α-Teilchen ist ein Wasserstoffmolekül mit der einfachen Elementarladung. (Diese Annahme gilt als unwahrscheinlich, da sich in alten radioaktiven Mineralien verhältnismäßig wenig Wasserstoff findet,) 2. Das α-Teilchen ist ein Heliumatom mit der doppelten Elementarladung, oder 3. ein halbes Heliumatom mit der einfachen Elementarladung. RUTHERFORD hält die zweite Annahme für die wahrscheinlichste; nach P. EWERS (*Jahrb. d. Radioaktivität* **4**, (1907) 96) ist ebensogut die dritte Möglichkeit als die wahrscheinlichste anzusehen. — Sind die α-Partikel im ungeladenen Zustand identisch mit Heliumatomen, so ist zu erwarten, daß der Heliumnachweis, außer an Radium- und Aktiniumemanation, auch an anderen α-Strahlungsprodukten gelingt; GREINACHER u. KERNBAUM (*Phys. Zeitschr.* **8**, (1907) 339) beschickten eine Vakuumröhre mit Polonium, jedoch gelang der Heliumnachweis auch nach elf Monaten nicht.

BRAGG (*Jahrb. d. Radioaktivität* **2**, (1905) 4) sowie SODDY bestreiten die Auffassung der α-Strahlen als positive Strahlen. Nach SODDY sind die α-Strahlen ursprünglich ungeladen, sie verlassen ohne Ladung die radioaktive Substanz und erhalten erst infolge des Zusammentreffens mit materiellen Teilchen die positive Ladung; siehe dagegen P. EWERS (*Phys. Zeitschr.* **7**, (1906) 148).

Absorption und Ionisation. — Zu S. 4, Z. 7 v. o. — Die Zahl der von einem Radium-α-Partikel in Luft erzeugten Ionen beträgt 86000, die zur Erzeugung eines Ions erforderliche Energie etwa 3.7×10^{-11} Erg. E. RUTHERFORD. — Mit abnehmender Geschwindigkeit der α-Teilchen nimmt ihr Ionisationsvermögen nicht unwesentlich zu. — Die Gesamtzahl der Ionen, die ein α-Teilchen erzeugt, bis es vollkommen absorbiert ist, ist proportional der Strecke, die das betreffende α-Teilchen in der Luft unter normalen Bedingungen zurückzulegen vermag, B. B. BOLTWOOD. — Ueber die Wiedervereinigung (initial recombination) der Ionen siehe HARMS (*Jahrb. d. Radioaktivität* **3**, (1906) 333); P. EWERT (*Jahrb. d. Radioaktivität* **4**, (1907) 82).

Ionisierungsbereich. — Die α-Partikel ionisieren die Luft nur innerhalb eines bestimmten Bereiches, des „Ionisierungsbereiches", S. CURIE (*Compt. rend.* **130**, (1900) 76); W. H. BRAGG u. KLEEMANN (*Phil. Mag.* **8**, (1904) 726; **10**, (1905) 318); W. H. BRAGG (*Phil. Mag.* **10**, (1905) 600; *Jahrb. d. Radioaktivität* **2**, (1905) 4; *Phys. Zeitschr.* **7**, (1906) 143, 452). Vgl.

ferner Strahlung der Radiumsalze, S. 22. — In einer bestimmten Entfernung vom Präparat, dem „Ionisierungsbereich“, der „Reichweite“ der betreffenden α-Strahlung sinkt die Ionisierung auf einen verschwindenden Betrag. Diese Reichweite ist für alle von derselben Strahlungsquelle ausgehenden α-Strahlen dieselbe, für verschiedene Strahlungsquellen hingegen verschieden. Die Ionisierungsbereiche der α-Strahlen verschiedener Substanzen wurde insbesondere bestimmt von: Bragg u. Kleeman; Bronson (*Phil. Mag.* **11**, (1906) 806); O. Hahn (*Phys. Zeitschr.* **7**, (1906) 412, 456, 557); Kučera u. Mašek (*Phys. Zeitschr.* **7**, (1906) 337, 630, 650); M. Levin (*Phys. Zeitschr.* **7**, (1906) 519).

Ionisierungsbereiche (I) der α-Partikel der Radioelemente bei Atmosphärendruck und Temperatur.

Produkt	I	Produkt	I	Produkt	I
Radioaktinium	4.8 cm	Radiothorium	3.9 cm	Radium	3.5 cm
Aktinium	6.55 „	Thorium X	5.7 „	Emanation	4.33 „
Emanation	5.8 „	Emanation	5.5 „	Radium A	4.83 „
Aktinium B	5.50 „	Thorium B	5.0 „	Radium C	7.06 „
		Thorium C	8.6 „	Radium F	3.86 „

Der Ionisierungsbereich der α-Partikel von Uran und Thorium ist nach Bragg (*Phil. Mag.* **11**, (1900) 754) fast, vielleicht genau so groß wie der Ionisationsbereich der α-Teilchen von Radium. — Der Ionisierungsbereich der α-Partikel von Ionium (vgl. Nachtrag, S. 1072) ist kleiner als 3 cm, B. B. Boltwood (*Sill. Amer. Journ.* **24**, (1907) 372).

Die Reichweite ist für eine bestimmte Strahlung umgekehrt proportional dem Drucke, resp. den Dichten in ein und demselben Gase, für verschiedene Gase verkehrt proportional der Quadratwurzel aus dem Atomgewicht, Bragg; Kučera u. Mašek. Vgl. ferner V. J. Laine (*Phys. Zeitschr.* **7**, (1906) 419). — O. Hahn stellte bei der Bestimmung der Reichweite von Thorium B zwei Gruppen von Strahlen fest, welche die Luft verschieden weit ionisierten; er zog hieraus den Schluß, daß in Wahrheit hier zwei Substanzen vorliegen (nämlich Thorium B und Thorium C, vgl. Nachtrag, S. 1058). — Im großen und ganzen ist der Ionisierungsbereich um so größer, je kleiner die Lebensdauer des betreffenden Elementes ist, und umgekehrt.

Die photographische Wirksamkeit der α-Strahlen und ihre Fähigkeit, den Phosphoreszenzschirm zum Leuchten zu bringen, verschwindet in der Entfernung, in der die α-Strahlen die Fähigkeit, Gase zu ionisieren, verlieren. Der kritische Geschwindigkeitswert, für welchen ein α-Teilchen nicht mehr ionisiert, die photographische Platte nicht mehr schwärzt, den Fluoreszenzschirm nicht mehr erregt, beträgt 0.82×10^9 cm/sec., E. Rutherford (*Phil. Mag.* **11**, (1906) 166, 553; **12**, (1906) 137). — Der kritische Geschwindigkeitswert ist für alle Gase der gleiche, Bragg (*Phil. Mag.* **10**, (1905) 600). — Das gleichzeitige Aufhören der ionisierenden, photographischen und luminiszenzerregenden Wirkung beruht jedenfalls auf derselben Ursache, der Ionenbildung durch die α-Strahlen, E. Rutherford. — Besitzen die α-Partikel eine unterhalb der kritischen Geschwindigkeit (etwa $^1/_{20}$ Lichtgeschwindigkeit!) liegende Geschwindigkeit, so erscheinen sie „inaktiv“, da dann die drei Wirkungen, welche man zum Nachweis der Radioaktivität benutzt, nicht mehr auftreten. Aussichtsvoller scheinen in diesem Falle thermische Methoden zu sein, vgl. H. Greinacher (*Naturw. Rdsch.* **21**, (1906) Heft 51, 52; *Ann. Phys.* **24**, (1907) 79).

Eine Aluminiumschicht von 0.0001 cm Dicke setzt den Ionisierungsbereich um 0.17 bis 0.18 cm Luft herab, C. Rutherford (1906). Da das Quadrat der Geschwindigkeit [v^2] in gleichen Schichten um gleichviel abnimmt, so läßt sich aus der Reichweite r eines α-Partikels seine Anfangsgeschwindigkeit v berechnen, es ist $v = 0.717 \sqrt{r + 1.25} \times 10^9$ cm/sec, C. Rutherford. — Die Geschwindigkeiten der α-Partikel der bekannten Substanzen liegen innerhalb der engen Grenzen: 1.56×10^9 und 2.25×10^9 cm/sec. C. Rutherford (*Phil. Mag.* **12**, (1906) 134, Jan. (1907)).

Die α-Strahlen des Radiums folgen dem gewöhnlichen Absorptionsgesetz ($i = i_0 \cdot e^{-kd}$), Aluminiumfolien von 0.04 mm Dicke halten die α-Strahlen vollständig zurück. Bei den α-Strahlen des Poloniums nimmt die Intensität schneller ab, als dem Absorptionsgesetz entsprechen würde, C. Rutherford u. Brooks, S. Curie, O. Wigger. Die von aktiven Beschlägen von Thorium und Radium ausgesandten α-Strahlen werden am wenigsten absorbiert, dann folgen Thorium, Polonium, Uran; fast immer nimmt die Strahlungsintensität schneller ab als dem Absorptionsgesetz entsprechen würde. — Die α-Strahlen erfahren beim Durchgang durch verschiedene Metalle eine Zerstreuung, die für verschiedene Metalle verschieden ist und mit dem Atomgewicht zuzunehmen scheint, L. Meitner (*Phys. Zeitschr.* **8**, (1907) 489). Vgl. hierzu die Polemik zwischen E. Meyer (*Phys. Zeitschr.* **7**, (1906) 917; **8**, (1907) 425) und B. Mašek (*Phys. Zeitschr.* **8**, (1907) 103). — In Methan werden die schnellen α-Strahlen des Radium C weniger aufgehalten als die langsameren der Emanation und von Radium A. W. H. Bragg (*Phil. Mag.* **14**, (1907) 425).

Vergleiche ferner Nachtrag S. 1062.

B. *β-Strahlen.* — Zu S. 4, Z. 25 v. o. — Die β-Strahlung des Aktiniums ist homogen und leichter absorbierbar als die Uran-β-Strahlung. Godlewski (*Jahrb. f. Radioaktivität* **3**, (1906) 134). — Die β-Strahlen des Radiums sind inhomogen; H. W. Schmidt (*Ann. Phys.* **21**, (1906) 609; *Phys. Zeitschr.* **7**, (1906) 764; *Ber. Phys. Ges.* **8**, (1906) 439) versucht diese Strahlen in einzelne homogene Gruppen zu trennen. — Das Verhältnis: Absorptionskoeffizient zu Dichte eines Gases ist bei den β-Strahlen des Urans eine periodische Funktion des Atomgewichtes. J. A. Crowther (*Phil. Mag.* **12**, (1906) 379). — Reflexion und Absorption der β-Strahlen: H. W. Schmidt (*Ann. Phys.* **23**, (1907) 671). Wahrer Reflexions- und Absorptionskoeffizient scheinen hier durch eine einfache Gesetzmäßigkeit mit dem Atomgewicht und der Dichte der untersuchten Substanz verknüpft zu sein. H. W. Schmidt.

Zu S. 4, Z. 20 v. u. — Schiebe hinter Becquerel ein: *Compt. rend.*

Elektronentheorie. Zu S. 4, Z. 3 v. u. Diese findet sich noch behandelt bei: O. Lodge, *Elektronentheorie. Deutsch von* G. Siebert. Quandt u. Händel, Leipzig 1907. — J. J. Thomson: *Conduction of Electricity through Gases. Deutsch von* E. Marx. B. G. Teubner, Leipzig 1906. — Ueber die *Masse des Elektrons*, vgl. ferner M. Abraham (*Phys. Zeitschr.* **4**, (1902) 57; *Ann. Phys.* **10**, (1903) 105); W. Kaufmann (*Ann. Phys.* **20**, (1906) 639).

Langsame β-Strahlen (δ-Strahlen). — Zu S. 5, Z. 13 v. o. — Vgl. *Nachtrag* S. 1050. Wird eine Scheibe, auf der sich eine geringe Menge Polonium befindet, in einer Vakuumröhre in die Nähe eines Elektroskops gebracht und die Entladung desselben unter dem Einfluß der Poloniumstrahlen beobachtet, so geht am Elektroskop die Entladung positiver Elektrizität mit bedeutend größerer Geschwindigkeit vor sich als die Entladung negativer Elektrizität. Wird ein Magnetfeld in den Weg der Strahlen gebracht, so verschwindet dieser Unterschied der Entladungszeiten verschiedener Elektrizitäten. Vom Polonium gehen somit negativ geladene Teilchen aus, welche die Wirkung der positiven Strahlen, die nach Angabe früherer Forscher das Polonium allein verlassen, verdecken. Hieraus erklären sich die vergeblichen Versuche von Strutt (*Phil. Mag.* **8**, (1904) 157), die direkte Aufladung an Konduktoren nachzuweisen, die unter dem Einfluß der Poloniumstrahlen stehen. Vgl. ferner O. Wigger (*Dissert. Göttingen* 1905; *Jahrb. d. Radioaktivität* **2**, (1905) 391).

Die Aussendung dieser Elektronen ist wahrscheinlich keine eigentliche Strahlung der aktiven Substanz selbst, sondern zum größten Teil ein sekundärer Effekt des Auftreffens der α-Partikel auf Materie.

C. *γ-Strahlen.* — Zu S. 5, Z. 23 v. o. — Die γ-Strahlen des Radiums sind inhomogen, Mc. Clelland (*Phil. Mag.* **8**, (1904) 67); O. Wigger (*Jahrb.*

d. Radioaktivität 2, (1905) 391). — Läßt man die γ-Strahlen durch eine hinreichend dicke Bleischicht hindurchgehen, so bleiben nur die Strahlen mit dem kleinsten Absorptionskoeffizienten übrig; für diese äußerst durchdringenden γ-Reststrahlen scheint das Verhältnis: Absorptionskoeffizient zu Dichte eine Konstante zu sein, O. Wigger (*Dissert. Göttingen* 1905); E. Riecke (*Phys. Zeitschr.* 6, (1905) 685). — Die Radium- und Thorium-γ-Strahlen sind bezüglich ihrer Absorption identisch; die γ-Strahlen von Uran und Aktinium besitzen geringeres Durchdringungsvermögen, A. S. Eve (*Phil. Mag.* 11, (1906) 586; *Phys. Zeitschr.* 8, (1907) 183, 188). — Der Haupteinwand gegen die Theorie, daß man es in den γ-Strahlen mit einem Röntgeneffekt zu tun habe, bildete lange Zeit die Tatsache, daß Röntgenstrahlen in einigen Gasen (H_2S, HCl) hinsichtlich ihrer Ionisationswirkung ein abweichendes Verhalten zeigten. Die Durchdringungsfähigkeit der Röntgenstrahlen wächst jedoch mit der „Härte" der Röhre. Vergleicht man die Ionisationswirkungen der γ-Strahlen mit den Wirkungen von äußerst durchdringenden Röntgenstrahlen aus einer harten Röhre, so ergeben sich für die relative Ionisation in Gasen für beide Strahlungen fast dieselben Werte. A. S. Eve (*Nat.* 69, (1904) 436; *Phil. Mag.* 8, (1904) 610). — *Ueber die Natur der γ-Strahlen*, vgl. ferner Bragg (*Phil. Mag.* 14, (1907) 429). — Absorption der γ-Strahlen: A. S. Eve (*Phys. Zeitschr.* 8, (1907) 183).

D. *Sekundärstrahlen.* — Zu S. 5, Z. 13 v. u. — Starke Sekundärstrahlen entstehen überall da, wo β-Strahlen auftreffen; α-Strahlen liefern nur sehr schwache sekundäre Strahlen. Diese lassen sich am besten nachweisen, wenn man ein Poloniumpräparat als Energiequelle benutzt. Im magnetischen Felde werden die Sekundärstrahlen abgelenkt und zwar stets in stärkerem Grade als die primären Strahlen, aus denen sie entstanden sind; ebenso ist ihre Absorption stets größer als die der letzteren, cf. E. Rutherford (*Radioaktivität* (1907) S. 193).

Setzt man verschiedenartige Stoffe (Metalle, Glas, Holz, Papier) der Einwirkung von β- und γ-Strahlen aus, so ordnen sich diese nach der Stärke der Sekundärstrahlung im großen und ganzen in dieselbe Reihenfolge wie nach Maßgabe ihrer spezifischen Gewichte, A. S. Eve (*Phil. Mag.* 8, (1904) 669). — Der Quotient aus Sekundärstrahlung und Dichte ist nicht konstant und ist besonders groß für die spezifisch leichten Substanzen. Granit, Schiefer, Ziegelsteine, Zement liefern Sekundärstrahlen, die nur halb so stark absorbierbar sind, wie die der übrigen Radiatoren, A. S. Eve. Nach J. A. Mc. Clelland (*Nat.* 71, 390 (1905)) ist dagegen für die Stärke der von verschiedenen Stoffen ausgesandten Sekundärstrahlung eher das Atomgewicht als die Dichte maßgebend; die Aussendung von Sekundärstrahlen ist um so stärker, je größer das Atomgewicht der getroffenen Substanz ist, vgl. A. Righi (*Congr. z. Studium der Radiologie*, *Lüttich* (1905)). Vergleicht man das Ionisationsvermögen der einfallenden Strahlen und der Sekundärstrahlen unter gleichen Umständen miteinander, so werden etwa 88.5% der einfallenden Energie, die ein Flächenelement einer Bleiplatte absorbiert, als Sekundärstrahlen ausgestrahlt. Für Kohle ist der Wert 45%. Mc. Clelland (*Trans. Roy. Dublin Soc.* [2] 9, (1905) 1). — Die β-Strahlen liefern etwa 80% der gesamten Sekundärstrahlung. Die Intensität nimmt mit wachsender Dicke des Radiators zu und erreicht ein Maximum, das für Glas und Aluminium etwa 3 mm beträgt. — Die Intensität der durch die β- und γ-Strahlen hervorgerufenen Sekundäremission ist von der Oberfläche des Radiators fast unabhängig. A. S. Eve. Mc. Clelland (*Phil. Mag.* 9, (1904) 230) findet, daß die Intensität der resultierenden sekundären Strahlung von dem Einfallswinkel der primären Strahlen abhängt und bei 45° am größten wird. — Die γ-Strahlen allein liefern ein wenig stärker absorbierbare Sekundärstrahlen, als die β- und γ-Strahlen gemeinsam, A. S. Eve. — S. Curie (*Untersuchungen über die radioaktiven Substanzen* (1904), III. Aufl. S. 74) fand, daß zwei Schichten verschiedener Metalle die α-Strahlen des Poloniums in verschiedener Weise absorbieren, je nach der Reihenfolge, in der die Metalle durchsetzt werden. Nach E. Meyer (*Phys. Zeitschr.* 7, (1906), 917; 8, (1907) 425) lassen sich diese Versuche lediglich durch die Annahme erklären, daß Ionisation und Absorption einander proportional sind. Kučera (*Phys. Zeitschr.* 8, (1907) 103) erklärt die Erscheinung durch das Auftreten einer diffusen

Zerstreuung (siehe Nachtrag zu α-Strahlen). Die Verhältnisse scheinen in Wirklichkeit doch viel komplizierter zu sein, vgl. hierzu St. Mackenzie (*Phil. Mag.* **14**, (1907) 176): Ueber sekundäre Strahlen von Platten, die den Strahlen des Radiums ausgesetzt sind. — Nach Moulin (*Compt. rend.* **145**, (1907) 1416) treten beim Auftreffen von α-Teilchen auf Metallplatten sekundäre Kathodenstrahlen ohne Jonisationsvermögen und geringer Geschwindigkeit auf (δ-Strahlen). Vgl. ferner W. H. Logeman (*Proc. Roy. Soc.* **78**, (1906) 212); K. Siegl (*Phys. Zeitschr.* **7**, (1906) 106); J. A. Mc. Clelland u. F. E. Hackett (*Trans. Roy. Dublin Soc.* [2] **13**, (1906) 258); E. Sarasin u. Th. Tommasina (*Compt. rend.* **145**, (1907) 482).

D. Emanation und induzierte Radioaktivität. (Erregte Radioaktivität). — Zu S. 6, Z. 4 v. o. — Im elektrischen Felde ist die Stärke der an der Kathode auftretenden Aktivierung unabhängig von dem Druck des umgebenden Gases bis herab zu Drucken von etwa 10 mm. Bei niedrigen Drucken aktivieren sich, selbst in starken elektrischen Feldern, Kothode und Anode, E. Rutherford (*Phil. Mag.* [5] **49**, (1900) 1, 65). — Im elektrischen Felde vollzieht sich die Wanderung längs der Kraftlinien. Wird eine kleine, negativ geladene Metallplatte inmitten eines metallischen Gehäuses der Emanation ausgesetzt, so wird sie an den Rändern und Ecken stärker aktiv, als in der Mitte. K. Fehrle (*Phys. Zeitschr.* **3**, (1903) 130). — Die Stärke der an der Kathode auftretenden erregten Aktivität ist bei niedrigen Drucken von den Dimensionen des Emanationsbehälters unabhängig, W. Makower (*Phil. Mag.* **10**, (1905) 526; *Phys. Zeitschr.* **6**, (1905) 915; *Proc. Roy. Soc.* **19**, (1905) 779). Eine theoretische Deutung der von Makower gewonnenen Resultate gab W. H. Jackson (*Phil. Mag.* **10**, (1905) 532; *Proc. Roy. Soc.* **19**, (1905) 786). — Die Uebertragung der radioaktiven Materie geschieht durch positiv geladene Träger. Die Geschwindigkeit derselben bei einem Potential von 1 Volt pro cm ist 1.3 bei Atmosphärendruck und normaler Temperatur. Nahezu ebenso groß (1.37 cm pro Sekunde) ist die Beweglichkeit der positiven Ionen, die unter der Einwirkung von Röntgenstrahlen in Luft entstehen. E. Rutherford (*Phil. Mag.* [6] **5**, (1903) 95).

In einem mit Radiumemanation beschickten Gefäße reichert sich der aktive Niederschlag in der Nähe des Bodens an, P. Curie. In staubfreier trockener Luft läßt sich eine Schwerewirkung nicht nachweisen, ebenfalls nicht, wenn eine der zu aktivierenden Platten, die zur Messung verwandt werden, negativ geladen wird. Anwesenheit von Feuchtigkeit scheint immer notwendig zu sein, S. Curie (*Compt. rend.* **145**, (1907) 477). — Eine Methode, den aktiven Niederschlag zu konzentrieren, ist die folgende: Man leitet Emanation durch eine mit flüssiger Luft gekühlte U-Röhre oder Glasspirale. Bei weitem der größte Teil der Emanation wird verdichtet und alle erregte Aktivität sammelt sich an den kalten Glaswänden. Nach etwa einer Stunde unterbricht man den Versuch, spült den aktiven Belag mit etwas verd. HCl auf ein Uhrschälchen und verdampft auf dem Wasserbad zur Trockene.

Energie der Strahlung. — Zu S. 6, Z. 21 v. o. — Die kinetische Energie eines α-Teilchens beträgt 5.9×10^{-6} Erg. E. Rutherford (*Radioaktivität* **1907**, 161). Nimmt man für die Geschwindigkeit einer Flintenkugel 10^5 cm an, so erweist sich die Bewegungsenergie der α-Partikel, auf gleiche Massen umgerechnet, als 6×10^8 mal so groß wie diejenige eines solchen Geschosses, E. Rutherford. Es ist wahrscheinlich, daß die Wärmemengen, die fortwährend von Radiumpräparaten produziert werden, das Aequivalent jener lebendigen Kräfte sind. (Vgl. Wärmeentwicklung S. 22, Z. 2 v. u.) — Die Energie eines α-Teilchens ist nach E. Rutherford (*Radioaktivität* **1907**, 206) etwa 83 mal so groß wie die eines β-Teilchens, vgl. hierzu K. Ångström (*Intern. Kongr. z. Studium der Radiologie, Lüttich* 1905;

Phys. Zeitschr. 6, (1905) 685). — Die Energie der γ-Strahlen ist ungefähr von gleicher Größe wie die der β-Strahlen. Das von Paschen (*Phys. Zeitschr.* 5, (1904) 563) gefundene Resultat, wonach die γ-Strahlen mehr als die Hälfte der gesamten von Radium entwickelten Energie mitführen, ist von diesem selbst (*Phys. Zeitschr.* 6, (1905) 97) als nicht einwandsfrei angesprochen worden.

E. Meßmethoden. — Zu S. 6, Z. 18 v. u. — I. Auf photographischem Wege läßt sich sehr genau die Krümmung der Strahlenbahn in elektrischen und magnetischen Feldern feststellen; es ist nicht möglich, auf photographischem Wege die Strahlung von solchen aktiven Stoffen nachzuweisen, die ihre Aktivität innerhalb sehr kurzer Zeit verlieren.

III. *Elektrische Methode.* — Beträgt die Aktivität eines Präparates nicht mehr als 500 — diejenige von metallischem Uran = 1 gesetzt — so genügt ein elektrisches Feld von 100 Volt pro cm, damit der erforderliche Sättigungsstrom zustande kommt. Verringerung des Gasdruckes erleichtert die Erreichung des Sättigungszustandes. (Von Vorteil bei sehr stark aktiven Präparaten!) — Dient als Strahlungsquelle ein hoch aktives Radiumpräparat, so kann der Strom bei Anlegung der Sättigungsspannung mit einem empfindlichen Galvanometer von hohem Widerstand gemessen werden; liegen schwach aktive Substanzen wie Uran, Thorium usw. vor, so ist die Verwendung eines Quadrantenelektrometers oder eines Goldblattelektroskopes vorteilhaft. — Eine ausführliche Uebersicht über die erforderliche Apparatur findet sich bei E. Rutherford: (*Radioaktivität* 1907, 85 bis 110). Vgl. ferner Nachtrag zu: Radioaktivität der Atmosphäre usw. S. 1078.

F. Theorie der Radioaktivität. Zu S. 8. Z. 11 v. o. — Zu S. 8, Z. 8 v. u. Lies $\frac{1}{2}$ statt $\frac{1}{7}$. Zur Frage nach der Definition der Radioaktivität siehe F. Soddy (*Jahrb. der Radioaktivität* 2, (1905) 1), ferner K. Schaum (*Zeitschr. f. wiss. Photogr.* 2, (1904) 213; 3, (1905) 409); P. Gruner (*Ann. Phys.* 19, (1906) 169).

Zu S. 9, Z. 5 v. o. — Die Umwandlungsprodukte des Radiums erfahren keine Aenderung ihrer Aktivität, wenn sie Temperaturen zwischen -180° und $+1600^{\circ}$ ausgesetzt werden. Sollte ein Aenderung stattfinden, so ist sie jedenfalls sehr klein, sie kann nicht mehr als 1 % betragen für RaC zwischen -180° und 1600°, H. L. Bronson (*Proc. Roy. Soc.* 78, (1906) 94); vgl. auch Nachtrag S. 1050.

Strahlenlose Umwandlungen. — Zu S. 9, Z. 10 v. o. — In Radium und Aktinium bestehen je zwei strahlenlose Produkte und wahrscheinlich auch zwei im Thorium. Die Gegenwart eines strahlenlosen Körpers kann hier nur durch die Veränderung der Menge des nachfolgenden Produktes nachgewiesen werden. Es ist möglich, daß die „strahlenlosen" Umwandlungen keine solche im eigentlichen Sinne sind; vielleicht werden α-Partikel ausgeschleudert, deren Geschwindigkeit jedoch zu gering ist, um nach den gewöhnlichen Methoden nachweisbar zu sein; vgl. Nachtrag S. 1025.

Abschnitt II. **Uranaktivität.**

A. Uran. *Strahlung.* — Zu S. 10, Mitte. In verschiedenartigen Gasen ist das Verhältnis der totalen Ionisation zu dem Ionisierungsbereich der α-Partikel

des Urans (die „spezifische molekulare Ionisation") ungefähr proportional dem Molekularvolum, LABY (*Proc. Roy. Soc.* **79**, (1907) 206). — Ueber die Absorption der α-Strahlen des Urans siehe MC COY und H. M. GOETSCH (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, (1906) 1555), vgl. ferner Nachtrag S. 1053.

Die Abnahme der Aktivität, welche Urannitrat unmittelbar nach seiner Kristallisation zeigt, rührt nach TH. GODLEWSKI (*Krakau Akad. Anz.* **1905**, 292; *Phil. Mag.* **10**, (1905) 45) von der Diffusion des Uran-X zu den unteren Kristallagen und der entsprechend größeren Absorption her, die die von ihm ausgesandten β-Strahlen erfahren. Wird das Uranium-X durch Abgießen der Mutterlauge abgetrennt, so sinkt die Aktivität der zurückbleibenden Kristalle anfangs sehr schnell und steigt nach Passieren eines Minimums mit der Periode von Uran X an. — M. LEVIN (*Phys. Zeitschr.* **8**, (1907) 129) beobachtete, daß nach fraktionierter Kristallisation der Urannitratkristalle die Aktivität derselben bis zu einem Minimum innerhalb von drei Monaten abnahm; diese Verminderung der Aktivität hängt wahrscheinlich von einer Aufnahme von Wasserdampf aus der Atmosphäre und dadurch bedingter größerer Absorption der Strahlung her.

B. Uran X. — Zu S. 11, Z. 5 v. o. — *Trennungsmethoden.* — Calciumsulfat reißt aus einer Uran-Lösung Uran X mit; Baryumoxalat und Calciumoxalat, in einer ammoniakalischen Lsg. von Uranhydroxyd gefällt, sind inaktiv, M. LEVIN (*Phys. Zeitschr.* **8**, (1907) 129). — CROOKES (1900) löste kristallisiertes Urannitrat in Ae; infolge Freiwerdens von Kristallw. bilden sich zwei Schichten. Die gesamte photographisch wirksame Aktivität findet sich so gut wie vollständig in dem Salze der wässerigen Fl. wieder. — Fällung des Uran mittels NH_3 bewirkt keine Trennung des Uran-X, (im Gegensatz zu Thorium-X). — Wird Urannitrat in einem kleinen Ueberschuß von Wasser aufgelöst, so enthält nach der Kristallisation die Mutterlauge den größten Teil des Uran X, TH. GODLEWSKI (*Phil. Mag.* **10**, (1905) 45; *Krakau, Akad. Anz.* **1905**, 289). (Größere Löslichkeit von Uran X). — Wird einer kochenden Lösung von Urannitrat Ruß (resp. Tierkohle zugesetzt und der Ruß verascht, so hinterbleibt Uran X fast im Zustande der Reinheit. Die Fällung kann nicht durch die Wirkung der in der Tierkohle enthaltenen Phosphate bedingt sein, da Natriumphosphat Uran-X nicht fällt. Wahrscheinlich handelt es sich hier um eine Absorptionserscheinung. M. LEVIN (*Phys. Zeitschr.* **8**, (1907) 129). — Als Uranoxyd auf die Temperatur des elektrischen Lichtbogens erhitzt und der Urandampf auf einer Metallplatte kondensiert wurde, blieb die α-Strahlenaktivität mit der Zeit konstant, während die β-Strahlenaktivität gewöhnlich zunahm. (Ein Zeichen, daß das Uranoxyd nicht in einer Menge, die dem Gleichgewichtsbetrage des Urans entsprochen hätte, kondensiert war). M. LEVIN. — Wird Urannitratlösung mit Elektroden aus verschiedenem Material (Pt, Ag, Cu, Bi, Zn) elektrolysiert, so wird die Anode in geringerem Maße aktiv, als die Kathode. Das Uran-X wird mit dem Uran abgeschieden und zwar angenähert im Gleichgewichtsbetrage, M. LEVIN.

Aktivität. Zu S. 11, Mitte. — Uran X sendet außer den β-Strahlen noch leichter absorbierbare Strahlen aus, SCHLUNDT u. MOORE (*Phil. Mag.* Okt. 1906); die Intensität der durch diese Strahlen hervorgerufenen Ionisation nimmt mit der Zeit nach demselben Gesetz ab, wie die β-Strahlenaktivität des Uran X, (mit einer Periode von etwa 22 Tagen). SCHLUNDT u. MOORE, M. LEVIN (*Phys. Zeitschr.* **8**, (1907) 129). Diese Strahlen sind keine α-Strahlen, SCHLUNDT u. MOORE, HESS, vielmehr magnetisch leicht ablenkbare β-Strahlen, M. LEVIN (*Phys. Zeitschr.* **8**, (1907) 585). — Absorption der β-Strahlen vgl. ferner J. A. CROWTHER (*Phil. Mag.* **12**, (1907) 379). — Vgl. ferner: Muttersubstanz des Radiums, Nachtrag S. 1071.

Abschnitt III. **Thoraktivität.**

Zu S. 12. — **Strahlung und Emanation.** — Eine Lösung von Thoriumnitrat produziert dauernd geringe, aber deutlich nachweisbare Mengen von Kohlendioxyd, A. T. Cameron u. W. Ramsay (*Proc. Roy. Soc.* **23**, (1907) 217; *J. Chem. Soc.* 91, (1907) 1593).

Zu S. 12. — **C. Eigenschaften der Emanation.** — Diffusionskoeffizient gegen Luft: 0.09, Rutherford (*Radioaktivität* **1907**, 286). — Der Kondensationsprozeß erstreckt sich über ein Temperaturintervall von mehr als 30°, die Verdichtung beginnt bei —120° und ist erst bei —150° nahezu vollendet. Diese abnorme Erscheinung hängt nach Rutherford mit der hier besonders kleinen Anzahl der in dem Gase vorhandenen Emanationsteilchen zusammen; Radiumemanation zeigt dieses Verhalten nicht.

Zu S. 13. — **D. Wärmeentwicklung.** — Lies 0.04° statt 0.4°.

Zu S. 13 bis 14. — **E. Thorium X.** — Pyridin und Fumarsäure scheiden Thorium X aus Thoriumnitratlsgg. ab, dabei wird das inaktive Produkt Thorium A mit dem Thorium X entfernt, während das aktive Produkt Thorium B bei dem Thorium verbleibt, H. Schlundt u. R. B. Moore (*J. of phys. Chem.* **9**, (1905) 682). — Macht man die Annahme, daß Thorium X einwertig sei, so ist die Beweglichkeit des Th-X-Ions bei 18° 1.03 cm pro Stunde; stellt man elektrolytische Ueberführungsversuche an, wobei man die Konzentrationen des Thorium X durch Messung des aktiven Niederschlags bestimmt, so erhält man für die Beweglichkeit Zahlen, die zwischen 0.8 und 1.2 liegen. (Aus der Uebereinstimmung mit dem theoretischen Wert folgt die Einwertigkeit des Thorium X), G. Hoffmann (*Ann. Phys.* 21, (1906) 239; *Phys. Zeitschr.* 8, (1907) 553). — Thorium X sendet nur α-Strahlen aus, M. Levin (*Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 513). — Die Strahlungsintensität sinkt auf den Halbwert in 3.6 Tagen, Elster u. Geitel (*Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 445).

Zu S. 15. — **Thorium A und Thorium B.** — Thorium A sendet schwachionisierende Strahlen aus, F. v. Lerch (*Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 913). Diese Strahlung ist zum Teil weniger durchdringend, zum größten Teil aber durchdringender wie die α-Strahlen des Thorium B (resp. Thorium C). Wahrscheinlich liegen hier δ-Strahlen vor. — Thorium A verflüchtigt sich oberhalb 630°, Thorium B erst über 730°, Slater (*Phil. Mag.* 11, (1906) 754).

S. 15 (zwischen Abschnitt J und K). — **Thorium C.** — Aus Thorium B entsteht ein neues Element, Thorium C, dessen Aktivität in wenigen Sekunden auf den halben Betrag sinkt, O. Hahn (*Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 412). — O. Hahn fand bei der Bestimmung des maximalen Durchdringungsvermögens der α-Partikel des Thorium B, daß sich die Ionisationskurve aus zwei wohl unterschiedenen Teilen zusammensetzte und schloß hieraus, daß der aktive Belag in Wahrheit aus zwei α-Strahlenprodukten (Th B und Th C) bestehen müsse. — Die α-Strahlen von Thorium C (und ebenso von Thorium B) werden sowohl im magnetischen wie im elektrischen Felde abgelenkt. Die Strahlen von Thorium C haben eine um etwa 10% größere Geschwindigkeit als die von Radium C, besitzen aber denselben Wert von e/m. Rutherford u. O. Hahn (*Phil. Mag.* 12, (1906) 371). — Der Ionisierungsbereich der α-Partikel beträgt in Luft 8.6 cm, O. Hahn. — Die α-Produkte von Thorium C (und ebenso von Thorium B) besitzen dieselbe Masse wie die Radium-α-Produkte. — Rutherford u. O. Hahn.

Zu S. 16 bis 17. — **K. Zur Frage nach dem Ursprung der Thoraktivität; Radiothorium; Mesothorium; Aktivität des Thoriums.** — Die Aktivität von Thoriummineralien, auf gleichen Gehalt an Thor bezogen, ist eine konstante Zahl, Boltwood (*Phys. Zeitschr.* **7**, (1906) 482); Dadourian (*Phys. Zeitschr.* **7**, (1906) 453).

Radiothorium. — Dieses ist α-strahlend, der Ionisationsbereich der α-Partikel in Luft bei Atmosphärendruck und -Temperatur beträgt 3.9 cm, O. Hahn (*Phys. Zeitschr.* **7**, (1906) 412, 456). Die Aktivität sinkt in 737 Tagen auf den halben Betrag, G. A. Blanc (*Accad. dei Lincei Rend.* **16**, (1907) 291). — Aus dem Verhalten gegen NH_3 folgt die Zugehörigkeit des Radiothors zur Ammoniakgruppe. — Radiothorpräparate zeigen keine beobachtbare höhere Temperatur als die umgebende Luft, wenigstens nicht bis zu $^1/_{10}{}^0$, O. Hahn (*Jahrb. d. Radioaktivität* **2**, (1905) 233).

Vorkommen. Radiothor, auch in käuflichen reinen Thorpräparaten enthalten, ist ein in der Erdsubstanz weit verbreiteter Körper. Die von ihm ausgehende Emanation wird außer in der Bodenluft, H. M. Dadourian (*Phys. Zeitschr.* **6**, (1905) 98) selbst in der freien Atmosphäre gefunden, H. A. Bumsteadt; Burbank (*Phys. Zeitschr.* **6**, (1905) 436). Aus Quellen und deren Sedimenten ist sie bekannt für Baden-Baden, Bad Nauheim, Saline Schöningen, Elster u. Geitel (*Phys. Zeitschr.* **5**, (1904) 321; **6**, (1905) 67; **7**, (1906) 445), für Aix-les-Bains, Echaillons und Salins Moutiers, G. A. Blanc (*Phys. Zeitschr.* **6**, (1905) 703), für Kreuznach, K. Aschoff (*Zeitschr. f. öff. Chem.* **11**, (1905) 271), für zahlreiche Wasseradern im Simplontunnel, G. v. d. Borne (*Jahrb. d. Radioaktivität* **2**, (1905) 142), für einige Quellen des Großherzogtums Hessen, H. W. Schmidt u. K. Kurz (*Phys. Zeitschr.* **7**, (1906) 209), sowie für die Petroleumsedimente von Oehlheim bei Peine, Elster u. Geitel (*Phys. Zeitschr.* **7**, (1906) 445). — Vgl. Radioaktivität des Erdbodens, S. 50; G. A. Blanc (*Phil. Mag.* **13**, (1907) 378).

Zu S. 16, Z. 24 v. u. — **Darstellung.** — Radiothor ist — ebenso wie das Hydroxyd des Thoriums — mit Leichtigkeit in Alkalikarbonaten löslich.

Das von O. Hahn gewonnene Material war in den meisten Fällen Eisen und ein mit Ammoniak in farblosen Flocken fällbarer Körper. Um eine weitere Konzentration herbeizuführen, wird die Radiothorlsg. mit einem Ueberschuß von Ammoniumkarbonat in der Kälte gefällt. Das ausfallende Eisen läßt man einen Tag lang absetzen, filtriert, wäscht mit kaltem W., dem etwas Ammoniumkarbonat zugesetzt ist, aus und erwärmt das klare Filtrat einige Zeit. Es entsteht allmählich eine Trübung und durch kurzes Kochen scheidet sich in geringer Menge ein von etwas Fe gelblich gefärbter Niederschlag aus. Dieser wird abfiltriert und gut ausgewaschen. (Die beiden getrockneten Filter erwiesen sich als stark aktiv, jedoch stieg die Aktivität des zweiten Niederschlags nach einigen Tagen auf den dreifachen Betrag, während die des zweiten schwächer wurde.) — Eine weitere Methode besteht in der fraktionierten Fällung der sauren eisenhaltigen Radiothorlsg. mit NH_3. Noch bevor neutrale Rk. eingetreten ist, fällt ein Teil der Substanzen in farblosen Flocken aus, während das Fe zum größten Teil noch in Lsg. bleibt. Die zuerst, also noch in saurer Lsg. ausfallenden Flocken sind aller Wahrscheinlichkeit nach stärker aktiv, O. Hahn (*Jahrb. d. Radioaktivität* II (1905) 233).

Abscheidung aus Thoriumsalzen. — G. A. Blanc (*Phys. Zeitschr.* **6**, (1906) 703; 7, (1907) 620) versetzt die durch Auflösen von Thoriumnitrat in der gleichen Gewichtsmenge W. hergestellte Salzlösung erst mit Baryumhydrat und darauf mit einer entsprechenden Menge H_2SO_4. Das durch langanhaltendes Erhitzen der Fl. bis fast auf den Sdp. und lebhaftes Schütteln erhaltene Baryumsulfat wird mit W. ausgewaschen und darauf mit Natriumkarbonat geschmolzen. Die in W. unl. Karbonate werden nach sorgfältigem Auswaschen mit HCl behandelt und die erhaltene Lsg. mit CO_2-freiem NH_3 versetzt. Das dadurch erhaltene stark aktive Hydrat ist durch Spuren von Fe rotbraun gefärbt.

u. Geitel (*Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 445) versetzten eine stark verd., möglichst neutrale Lsg. von ca. 20 g Thoriumhydroxyd in HCl mit kohlensäurehaltigem W., das mehrere Tage mit einer reichlichen Menge blanken metallischen Eisens in Berührung gewesen war und so eine geringe Menge dieses Metalls in Lsg. enthielt. Nach einigen Tagen schied sich ein feiner, rotbrauner Schlamm (16 mg) ab. Nach dem Konstantwerden der Aktivität (10 Tage) wurde mittels Oxalsäure das in dem Niederschlag enthaltene Thorium zugleich mit dem Radiothor vom Eisen getrennt; es resultierten schließlich 8 mg Thoriumhydroxyd, deren Aktivität die des Materials, aus dem es abgeschieden wurde, um das zwölffache übertraf. — Der Versuch, durch Eisenkarbonat unter Zusatz von Wasserstoffperoxyd aus Thoriumchlorid einen radiothorhaltigen Niederschlag zu gewinnen, führte zu einer Konzentration der Thoraktivität auf das zwei- bis dreifache. Die Bemühungen, aus Gemischen von Thoriumchlorid und Eisensulfat durch Zusatz von Oxydationsmitteln das Radiothor mit dem Eisen fraktioniert zu fällen, waren vergeblich. — Abscheidung von Radiothor aus Sedimenten, siehe Radioaktivität des Erdbodens, S. 52, Nachtrag, S. 1082.

Zu S. 16. — *Mesothorium.* — Der Zerfall des Thoriums in das Radiothorium geht nicht unmittelbar vor sich, zwischen beiden existiert ein weiteres Produkt, das (im Gegensatz zum Radiothorium) keine α-Strahlen, wohl aber β-Strahlen aussendet: Mesothorium (O. Hahn). Die Zerfallskonstante des Mesothoriums ist länger als die des Radiothoriums, sie beträgt etwa 7 Jahre, in chemischer Hinsicht ähnelt es mehr dem Thorium X, O. Hahn (*Ber.* 40, (1907) 1462, 3304; *Phys. Zeitschr.* 8, (1907) 227); B. B. Boltwood (*Phys. Zeitschr.* 8, (1907) 556). — Während die Aktivität von Thoriummineralien, auf gleichen Gehalt an Thor bezogen, eine konstante Zahl ist, fanden Boltwood, McCoy (*J. Am. Chem. Soc.* 27, 291); A. S. Eve (*Phys. Zeitschr.* 8, (1907) 188) für die Aktivität der Thorpräparate des Handels keine Konstante, z. B. zeigte Thoriumnitrat des Handels an Aktivität weniger als die Hälfte des Wertes, den es nach seinem Gehalt an Thoriumoxyd aufweisen müßte. Das Mesothorium wird bei der technischen Herstellung des Thoriumnitrats vom Thorium mit abgetrennt, das Radiothor dagegen nicht. Es erfolgt dann eine Abnahme der Aktivität, weil das Radiothorium zerfällt. Nach einigen Jahren wird ein niedrigster Stand erreicht und dann nimmt die Aktivität wieder langsam zu, da mit dem zurückgebildeten Mesothorium auch wieder neues Radiothorium entsteht. O. Hahn gelang es auch, den direkten Nachweis der Neubildung des Radiothoriums zu führen.

Zu S. 16. — *Aktivität des Thoriums.* Thorium ist nicht inaktiv, es sendet α-Strahlen aus, O. Hahn (*Ber.* 40, (1907) 3306). — O. Hahn führte den Beweis auf indirektem Wege, doch führten drei Wege zu einem gleichen Resultat. Die angewandten Methoden waren: 1. Vergleich der Aktivitäten verschieden alter Thorpräparate durch die Wirkung der α-Strahlen und der Emanation: die Unterschiede in der Emanationswirkung sind größer als die der α-Strahlen, da die Aktivität des Thoriums selbst als konstante Größe sich zu den Messungen der α-Strahlen, nicht aber denen der Emanation zuaddiert. — 2. Herstellung thorium-X-freier Thorpräparate verschiedenen Alters. Die nicht abtrennbare α-Aktivität setzt sich aus zwei Größen zusammen, der konstanten Aktivität des eigentlichen Thors und der Aktivität des Radiothors. Ist dieses mit seinen Zerfallsprodukten im Ueberschuß vorhanden — wie es bei neuen Thorpräparaten der Fall ist — so wird mit der Abtrennung des Thorium X von der Gesamtmenge ein größerer Bruchteil entfernt, als bei alten Präparaten, wo weniger Radiothor + Thorium X vorhanden ist. — 3. Herstellung thorium-X-freien Radiothors. Die nicht abtrennbare α-Aktivität ist geringer als in irgend einem gewöhnlichen Thorpräparat, da die Aktivität des eigentlichen Thoriums fortfällt.

Zu S. 16 Z. 15 v. u.: Lies 1905 statt 1805.

Vgl. die Uebersicht am Schluß der Abhandlung.

Zu S. 17 u. f. Abschnitt IV. Radium.

Zu S. 17. — **B. Vorkommen.** — McCoy (*Ber.* 37, (1904) 2641; *Nat.* 70, (1904) 80; *Phil. Mag.* 11, (1905) 176); McCoy und W. H. Ross (*Phys. Rev.* 24, (1907) 124). — Boltwood (*Nat.* 70, (1904) 80), desgleichen Strutt (a. a. O.) stellten die Menge Uran durch chemische Analyse fest, den Radiumgehalt durch Messung der Emanationsmenge, die bei der Auflösung des Minerals in Freiheit gesetzt wurde. [illegible] ermittelte den Urangehalt des Minerals gleichfalls d[illegible] Analyse. [illegible] wurde eine abgewogene Menge des Minerals in fein gep[illegible]

bracht und eine zur Lösung des Minerals hinreichende Menge Säure zugesetzt. Die Säure wurde dann gekocht, bis das Mineral völlig aufgelöst war und die hierbei entwickelte Emanation in einer Röhre über W. aufgefangen. Sodann wurde die Emanation in ein evakuiertes Elektroskop eingeführt und der Druck in dem Elektroskop durch Oeffnen eines Hahnes auf Atmosphärendruck gebracht. Als Maß für die vorhandene Emanationsmenge diente die Geschwindigkeit des Goldblättchens im Elektroskop. Die Resultate BOLTWOODS (a. a. O.) sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben. Die Zahlen der ersten Kolumne geben in willkürlicher Einheit die Menge der durch Lösung des Minerals erhaltenen Emanationsmenge; Kolumne II gibt den Prozentsatz der in die Luft entweichenden Emanation; aus Kolumne III ist der Urangehalt des Minerals zu ersehen und Kolumne IV enthält die Konstante, das Verhältnis aus der Gleichgewichtsmenge der Emanation und dem Urangehalt.

Substanz	Vorkommen	I.	II.	III.	IV.
Uraninit	Nord-Carolina	170.0	11.3	0.7465	228
"	Colorado	155.1	5.2	0.6961	223
Gummit	Nord-Carolina	147.0	13.7	0.6538	225
Uraninit	Joachimsthal	139.6	5.6	0.6174	226
Uranophan	Nord-Carolina	117.7	8.2	0.5168	228
Thorogummit	"	72.9	16.2	0.3317	220
Carnotit	Colorado	49.7	16.3	0.2261	220
Uranothorit	Norwegen	25.2	1.3	0.1138	221
Samarskit	Nord-Carolina	23.4	0.7	0.1044	224
Orangit	Norwegen	23.1	1.1	0.1034	223
Euxenit	"	19.9	0.5	0.0871	228
Thorit	"	16.6	6.2	0.0754	220
Fergusonit	"	12.0	0.5	0.0557	215
Aeschynit	"	10.0	0.2	0.0452	221
Xenotim	"	1.54	26.0	0.0070	220
Monazit (Sand)	Nord-Carolina	0.88	—	0.0043	205
" (Kristall)	Norwegen	0.84	1.2	0.0041	207
" (Sand)	Brasilien	0.76	—	0.0031	245
" (Kristall)	Connecticut	0.63	—	0.0030	210

Die Radiummenge, die in einem Mineral auf 1 g Uran kommt, ist konstant. Wird die Formel des Radiumbromids als $RaBr_2$ und für das Atomgewicht des Radiums 225 angenommen, so kommen auf jedes Gramm Uran in dem Mineral 3.8×10^{-7} g Radium, RUTHERFORD u. BOLTWOOD (*Sill. Amer. J.* **22**, (1906) 1). A. S. EVE (*Sill. Amer. J.* **22**, (1906) 4). Hieraus folgt, daß in einem Mineral jede Tonne Uran 0.34 g Radium enthält. Da die radioaktiven Mineralien, aus denen Radium gewonnen wird, gewöhnlich ungefähr 50 % Uran enthalten, so sollten sich aus einer Tonne des Minerals ungefähr 0.17 g Radium gewinnen lassen. — Die erste Ermittlung der obigen Konstante durch RUTHERFORD und BOLTWOOD (*Sill. Amer. J.* **20**, (1905) 55) ergab den Wert 7.4×10^{-7}. Später fanden sie, daß dieser Wert infolge einer Ausscheidung von Radiumsalz mit einem Fehler behaftet war, vgl. hierzu S. 34 Z. 7 v. u. — Vgl. Radioaktivität des Erdbodens. S. 1081.

Zu S. 18. — **C. Darstellung.** — Einen Ueberblick über das chemische Verhalten der radioaktiven Substanzen gibt W. MARKWALD (*Zeitschr. f. Elektrochem.* **13**, (1907) 372 bis 374).

Zu S. 19 bis 24. — **D. Eigenschaften des Radiums.**

Zu S. 19. — II. *Atomgewicht:* 226.18. S. CURIE (*Compt. rend.* **145**, (1907) 422). Die Methode war dieselbe wie früher; Fällung von 0.4 g äußerst sorgfältig ge-

reinigtem $RaCl_2$ mit $AgNO_3$, Mittel aus drei Bestimmungen. Wird dem $RaCl_2$ Baryum in solchen Mengen zugesetzt, daß dadurch das Atomgewicht des Radiums um 0.7 Einheiten herabgesetzt erscheint, so tritt im Spektrum die Baryumlinie deutlich auf, der CURIE'sche Wert scheint danach auf eine halbe Einheit richtig zu sein.

Zu S. 21, Z. 14 v. o. F. RINNE (*Jahrb. d. Radioaktivität* **3**, (1906) 239.

Zu S. 22. — VI b. *Strahlung der Radiumsalze.* — Die Aktivität des Radiums ist von seiner Konzentration unabhängig, E. RUTHERFORD (*Phys. Rev.* **18**, (1904) 117; *Nat.* **69**, (1904) 222). Die Gesamtaktivität eines gegebenen Quantums Radium hängt nur von der Substanzmenge ab; der Zerfall der Radiumatome wird durch die Eigenstrahlung nicht beeinflußt; vgl. auch J. J. THOMSON (*Nat.* **67**, (1903) 601); VOLLER (*Phys. Zeitschr.* **5**, (1904) 781; **6**, (1905) 409); A. S. EVE (*Phys. Zeitschr.* **6**, (1905) 267.

Verteilung der α-Aktivität auf die einzelnen Zerfallsprodukte. E. RUTHERFORD (*Radioaktivität* (1907) 408). Ein Radiumpräparat besitzt nach der Austreibung der Emanation eine Minimal-α-Aktivität von 25 % des maximalen Betrags. Diese Restaktivität von 25 % ist nicht abtrennbar. Die übrigen 75 % entfallen auf die α-Strahlung der weiteren Umwandlungsprodukte. Die Beträge, mit denen sich die einzelnen Zerfallsprodukte des Radiums im Gleichgewichtszustande an der Gesamtaktivität beteiligen, sind etwa folgende:

Produkt.	Relative Aktivität in % der Gesamtaktivität.
Radium	25
Emanation	17
Radium A	29
Radium B	0
Radium C	29

Zu S. 22. — VI c. *Mögliche Gewichtsänderung von Radiumsalzen.* — In einem Jahre zerfällt von 1 g Radium etwa ¼ mg. Liegt das Radium in fester Form vor, so entweicht die Emanation nur zum ganz geringen Betrage und die späteren Zerfallsprodukte sammeln sich in dem Präparat an; der Abnahme an Radium entspricht danach eine fast eben so große Zunahme an Endprodukt. Ein Gewichtsverlust würde sich nur bemerkbar machen, wenn durch Erhitzen des Salzes die Emanation beständig ausgetrieben würde, vgl. O. HAHN (*Zeitschr. f. Elektrochem.* **13**, (1907) 387). — Die Gewichtsmengen der einzelnen Zerfallsprodukte, die sich in 1 g Radium im stationären Zustand ansammeln, sind: Radiumemanation 8×10^{-3} mg; RaA: 4×10^{-6}; RaB: 3×10^{-5}; RaE: 4×10^{-5} mg; E. RUTHERFORD (*Radioaktivität* 1907, 467).

Zu S. 22. — VI d. *Wärmeentwicklung.* — Z. 2. v. u. J. PRECHT (*Ann. Phys.* **21**, (1906) 595) findet, daß die Wärmeabgabe von getrocknetem Radiumbromid um 10 % abnimmt, wenn man das Salz mit einer 2 mm dicken Bleischicht umgibt. — Vgl. E. RUTHERFORD und H. T. BARNES (*Phil. Mag.* **9**, (1905) 621). — Die Wärmeentwicklung des Radiums ist ein Resultat des Bombardements des Radiums durch seine eigenen α-Partikel; vgl. Nachtrag S. 1055.

Zerfallsprodukt.	Wärmeentwicklung im Zustande radioaktiven Gleichgewichts, in % der Gesamtwärme.
Radium	25
Emanation } Radium A }	44
Radium B	0
Radium C	

E. Rutherford (*Radioaktivität* **1907**, 443). Die Aktivität der Produkte RaA und RaC ist nahezu gleichgroß; der thermische Effekt der Emanation würde demnach etwa 13 % der Gesamtwirkung ausmachen, E. Rutherford.

Z. S. 23, Z. 5 v. u. — *Sonnenwärme und Erdwärme.* — Nimmt man an, daß auf der Sonne ein Umwandlungsprozeß von ähnlicher Art vor sich geht, wie er sich in den Radioelementen abspielt, so läßt sich verstehen, warum ihr Wärmevorrat im Laufe langer Zeiten keine merkliche Abnahme erleidet, E. Rutherford und F. Soddy (*Phil. Mag.* 5, (1903). — W. E. Wilson (*Nat.* **68**, (1903) 222) berechnet, daß 3.6 g Radium pro Kubikmeter der Sonne ausreichen würden, um den gesamten Wärmeverlust der Sonne zu decken. (Radiumlinien sind bisher im Sonnenspektrum nicht entdeckt worden, nur Heliumlinien!)

Um die Wärmemenge zu kompensieren, die die Erde in ihrem jetzigen Zustand durch Leitung an die Oberfläche verliert, würden 2.6×10^{-13} g pro ccm der Erde ausreichend sein, vgl. E. Rutherford (*Radioaktivität* **1907**, 508). — Die älteren Untersuchungen von Elster u. Geitel (*Phys. Zeitschr.* **4**, (1903) 522) an Erdproben und die Messungen des Emanationsgehaltes der Luft durch A. S. Eve (*Phil. Mag.* **10**, (1905) 98) zeigen, daß der Radiumgehalt der Erde mindestens so groß anzunehmen ist, als die Theorie erfordert. Strutt (*Proc. Roy. Soc.* **77**, (1906) 472) konstatiert neuerdings, daß der Radiumgehalt von Gesteinen (vulkanischen und sedimentären Charakters) großen Schwankungen unterworfen ist; im Mittel beträgt der Radiumgehalt 8×10^{-12} g pro ccm, d. h. wenn die Erde in ihrem Inneren dieselbe Zusammensetzung hätte, wie an der Erdoberfläche, so würde sie 30 mal mehr Radium enthalten und somit 30 mal mehr Wärme entwickeln, als nötig wäre, um sie auf der jetzigen Temperatur zu halten. Es ist hiernach anzunehmen, daß sich der Radiumgehalt auf die Oberflächenkruste (von etwa 70 km Tiefe) beschränkt und daß der Erdkern von Radium frei ist. Zu analogen Resultaten gelangten A. S. Eve (*Phil. Mag.* **12**, (1906) 189; *Sill. Amer. J.* **22**, (1906) 4); A. Becker (*Ann. Phys.* **20**, (1906) 639). Vgl. ferner J. Königsberger (*Phys. Zeitschr.* **7**, (1906) 297); Elster und Geitel (*Schulprogramm Wolfenbüttel* (1907); M. Levin (*Zeitschr. f. Elektrochem.* **13**, (1907) 391).

Zu S. 24 bis 29. — E. Wirkungen der Radiumstrahlen.

Zu S. 24 bis 26. — I. *Chemische Wirkungen.*

Färbungen. — Amethystquarz, durch Erhitzen auf 300° entfärbt, färbt sich unter dem Einfluß der Radiumstrahlen von hohem Durchdringungsvermögen im Laufe einiger Monate violett, desgleichen amorpher, farbloser Quarz. Bei ursprünglich violettem, durch Erhitzen entfärbten Flußspat erfolgt die Regenerierung der Farbe langsamer, Berthelot (*Compt. rend.* **143**, (1906) 477). — Zahlreiche Edelsteine ändern durch Radiumbestrahlung ihre Farbe; helle Steine färben sich im allgemeinen leicht, von Natur stark gefärbte Steine ändern ihre Farbe wenig oder gar nicht, A. Miethe (*Ann. Phys.* **19**, (1906) 633). — Ein farbloser Diamant aus Borneo zeigte nach 14 tägiger Bestrahlung eine leuchtende citronengelbe Färbung, die auch durch starkes Erhitzen nicht wieder vollständig verschwand; ein ebenfalls farbloser brasilianischer Diamant zeigte nach vier Wochen noch keine Färbung. Hellblaue und farblose Saphire wurden schon nach zweistündiger Strahlung grünlich, dann gelb und schließlich tief goldgelb. Dunkle Saphire aus Siam, Kaschmir, Colorado und Australien veränderten sich nicht. Rubine aus Siam und Birma blieben gleichfalls unverändert. Ein dunkelgrüner Smaragd aus Columbia wurde schon nach einigen Tagen heller und erhielt schließlich eine scharf hellgrüne Farbe, die durch Erhitzen nicht zum Verschwinden gebracht werden konnte. Hellgelber, russischer Beryll und Chrysoberyll aus Ceylon und Rußland blieben unverändert. Farbloser Topas aus Brasilien wurde schon nach mehreren Stunden hellgelb und zeigte bei 150° Lumineszenz. Rosafarbener Topas aus Rußland und gelber Topas aus Sachsen wurden bald orangegelb. Blauer brasilianischer Topas änderte seine Farbe nicht. Verschiedene Sorten Quarz färbten sich langsam und nur sehr undeutlich. Grüne und dunkelrote Turmaline änderten ihre Farbe nicht, während farblose Turmaline schön grün und rot gefärbt wurden. Miethe. — Farbloses (manganhaltiges) Didymglas nimmt Rosafärbung an, Ch. Baskerville (*J. Amer. Chem. Soc.* **28**, (1905) 511). — Mit Hilfe des Ultramikroskops läßt sich in gefärbtem Steinsalz direkt die Existenz sehr kleiner Natriumkristalle nachweisen, Siedentopf (*Phys. Zeitschr.* **6**, (1905) 855).

Zu S. 25. — Farbloser Quarz wird dichroitisch, N. Egoroff (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1027); ferner Salomonson u. Dreyer (*Compt. rend.* **139**, (1904) 533). — Die Umwandlung von weißem Phosphor in roten wird durch die β-Strahlen hervorgerufen; die Zustandsänderung läßt sich auch für den Fall deutlich nachweisen, daß man Sekundärstrahlen einwirken läßt, H. Becquerel (*Compt. rend.* **133**, (1901) 709).

Wasserzersetzung. — Ein Gramm Radium erzeugt in 100 Stunden 32 ccm Knallgas, W. Ramsay (*J. Chem. Soc.* **91**, (1907) 931). Die Radiumemanation bewirkt gleichfalls Wasserzersetzung. In beiden Fällen tritt ein Wasserstoffüberschuß von 5 % auf; Oxydationswirkungen scheinen die Ursache hierfür nicht zu sein: daß der Wasserstoff bei dem Zerfall der aktiven Substanz entsteht, ist nach Ramsay gleichfalls unwahrscheinlich. — Vgl. Nachtrag. Radiumemanation S. 1067.

Jodoform, in Chloroform gelöst, scheidet, von Radium bestrahlt, viermal so schnell Jod ab als unbestrahlt, W. P. u. W. E. Ringer (*C.-B.* (1907) II, 287). — Wird auf Gelatine Radiumsalz gebracht, so tritt an der Berührungsstelle Gasentwicklung auf, außerdem treten nebelförmige Gebilde auf, deren Wachstum dem lebender Zellen gleicht, J. B. Burke (*Nat.* **72**, (1903) 294). Da die Gelatine mit SO_2 behandelt wird, so läßt sich die Erscheinung, wie auch experimentell bewiesen, auf die Bildung unl. Sulfate zurückführen, vgl. W. A. D. Rudge (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* **13**, (1906) 258). — W. P. Jorissen u. W. E. Ringer (*Ber.* **39**, (1906) 2093) beobachten, daß bei der Einwirkung von Radiumstrahlen auf Chlorknallgas eine Beschleunigung der Reaktionswirkung eintritt (was für gewöhnliches Knallgas nicht eintritt). — Koagulation von Eiweißstoffen unter der Einwirkung von Radiumstrahlen: G. Dreyer u. O. Hanssen (*Compt. rend.* **145**, (1907) 234). — Absorption von Stickstoff durch organische Substanzen unter dem Einfluß radioaktiver Stoffe: Berthelot (*Compt. rend.* **143**, (1906) 149). — Vgl. ferner W. Ramsay u. W. F. Cooke (*Nat.* **70**, (1904) 341); Berthelot (*Ann.* **351**, (1906) 504).

Zu S. 26 bis 28. — II. *Physikalische Wirkungen*. — Die elektrodenlose Entladung in einer Vakuumröhre setzt unter der Einwirkung der Strahlen eines starken Radiumpräparates schon bei einem höheren Gasdruck ein, als unter gewöhnlichen Bedingungen, A. de Hemptinne (*Phys. Zeitschr.* **1**, (1900) 476), vgl. ferner: E. Swinton (*Phil. Mag.* **12**. (1906) 70). — Nach Willows u. Peck (*Phil. Mag.* **9**, (1905) 378; *Proc. Phys. Soc.* **19**, (1905) 464) erschweren die Radiumstrahlen unter gewissen Bedingungen den Uebergang elektrischer Funken zwischen den Polen einer Funkenstrecke. — Elektrische Radiographie: Werden auf eine elektrisierte Ebonitfläche, außer Radiumsalz noch einige, vorzüglich glatte Gegenstände gelegt, und letztere, samt dem Radium, nach ca. 15 Minuten entfernt, so treten, sobald man die Platte mit einem Gemisch von Schwefel und Mennige bestreut, scharf abgegrenzte Abbildungen der Gegenstände auf dieser auf, V. Gabritschewski (*Phys. Zeitschr.* **6**, (1905) 33). — Wird einer an einem Faden aufgehängten Scheibe, deren eine Seite mit einer kleinen Menge Radium belegt ist, ein elektrisierter Körper genähert, so erfolgt stets Abstoßung des beweglichen Systems, wenn der elektrisierte Körper dem Radium gegenüber gestellt wird, J. Joly (*Phil. Mag.* (1904). Nach E. Rutherford (*Radioaktivität* 1907, 221) ist die Erscheinung eine sekundäre Wirkung der durch die Anwesenheit des Radiums bewirkten Ionisation der Luft; vgl. auch Graetz (*Ann. Phys.* **1**, (1900) 648).

Ionisationen von Gasen siehe Nachtrag: Strahl [illegible]ka
— P. Curie variierte in den von ihm untersucht [illegible]

zwischen 50 und 400 Volt; die Stromstärke wuchs hierbei auf das Dreifache ihres Wertes. Die Stromintensität strebt einem Sättigungswerte zu, wahrscheinlich erzeugen die wirksamen Strahlen, ebenso wie in Gasen, in Flüssigkeiten Ionen. Vgl. ferner: G. JAFFÉ (*J. de phys. théorique et appl.* (*d'Almeida*) **5**, (1906) 263) (Petroläther).

Leitfähigkeit fester Isolatoren (Zu S. 26, Z. 11 v. u.): A. BECKER (*Phys.* (1906) 107).

Zu S. 26, Z. 5 v. u. — Lies TROWBRIDGE statt TROMBRIDGE.

Zu S. 26, Z. 1 v. u. — Eine merkliche Leitfähigkeit von reinem Wasser unter der Einwirkung von β- und γ-Strahlen findet nicht statt, B. SABAT (*Krakau Akad. Anz.* (1906) 62).

Zu S. 27. — *Phosphoreszenz.* — Große Platincyanürkristalle, den Radiumstrahlen exponiert, zeigen glänzende Lichteffekte; lithiumhaltige Kristalle fluoreszieren in lebhaft rosenroter Farbe, die Platincyanüre des Calciums und Baryums leuchten tiefgrün, das Natriumsalz citronengelb. Der Kunzit fluoresziert in lebhaft rötlicher Farbe unter der Einwirkung von β- und γ-Strahlen, unter der Einwirkung der α-Strahlen scheint er unempfindlich zu sein, KUNZ u. BASKERVILLE (*Chem. News* **89**, (1904) 1); G. F. KUNZ (*Science* **19**, (1904) 699). — Der Sparteït emittiert, von β- und γ-Strahlen getroffen, ein tief orangerotes Licht, AMBRECHT (*Nat.* (1904) 523). — Die Abkömmlinge der Salicylsäure zeigen unter der Einwirkung von Ra-β-Strahlen starke Luminiszenz, namentlich Salipyrin, Salicylamid; Salicylate von Ba, Sr, Cd, Zn übertreffen sogar Baryumplatincyanür, CH. V. JENSEN (*Z. f. wiss. Photogr.* **5**, (1907) 187).

Relative Luminiszenzhelligkeiten verschiedener Körper, H. BECQUEREL (*Compt. rend.* **129**, (1899) 912). (Die unter A aufgeführten gelten für die freie Strahlung des Radiums, die unter B verzeichneten beziehen sich auf den Fall, daß ein Schirm aus schwarzem Papier in den Strahlengang eingeschaltet ist.)

Substanz	A	B
Hexagonale Blende	13.36	0.04
Baryumplatincyanür	1.99	0.05
Diamant	1.14	0.01
Urankaliumsulfat	1.00	0.31
Calciumfluorid	0.30	0.02

Der größte Teil der Lichterregung bei freier Bestrahlung ist danach in der Mehrzahl der Fälle der Wirkung der α-Strahlen zuzuschreiben. — Die glänzende Luminiszenz am Diamant ist nicht szintillierend, besteht vielmehr aus einem stetig bläulichweißem Licht, C. W. R. (*Nat.* **74**, (1906) 271). — Viele Substanzen, die von den Strahlen aktiver Körper zum Selbstleuchten veranlaßt werden, verlieren ihr Fluoreszenzvermögen bei tiefer Temperatur. — Ueber den Mechanismus der Fluoreszenzerregung siehe G. T. BEILBY (*Proc. Roy. Soc.* **74**, (1905) 506, 511).

Zu S. 27, Z. 8 v. u. — *Lichtemission von Gasen vor Radiumsalzen.* — Die Hauptlinien (391.4 $\mu\mu$; 380.5; 357.7; 337.1; 315.9; 297.7) im Eigenlicht des Radiumbromids gehören dem negativen Bandenspektrum des Stickstoffs an, das Eigenlicht rührt in der Hauptsache von spektralerregten Stick-

stoff-Molekülen her. Die Uebereinstimmung zwischen dem Bandenspektrum des Stickstoffs und des Eigenlichtes ist nicht vollständig, z. B. fehlt die intensive Linie 428 $\mu\mu$, vgl. Walter (*Ann. Phys.* 20, (1906) 327). — Zum Lichte des Stickstoffs kommt noch eine Fluoreszenz der $BaBr_2$-Kristalle hinzu, Himstedt u. Meyer (*Phys. Zeitschr.* 6, (1905) 688). Das kontinuierliche Fluoreszenzlicht der Kristalle ist von der Natur des umgebenden Gases abhängig, es besitzt in CO_2 und H_2 eine größere Ausdehnung als in Luft und ist in CO_2 intensiver als in Luft und in H_2. Himstedt u. Meyer. — Das Eigenlicht ist nicht auf die Oberfläche der Kristalle beschränkt, sogar in Entfernungen — größer als 2 cm — findet eine intensive Lichtemission statt, vgl. Walter u. Pohl (*Ann. Phys.* 18, (1905) 406). Diese Lichtemission bleibt bestehen, wenn in den Strahlengang ein die α-Strahlen nur wenig absorbierendes Aluminiumblatt von 0.01 cm eingeschaltet wird. — Die Emission des Bandenspektrums ist mit Sicherheit nur für den Fall des Stickstoffs erwiesen, während Wasserstoff und Helium einige noch unaufgeklärte Banden zeigen, Huggins; Himstedt u. Meyer; R. Pohl (*Jahrb. d. Radioaktivität* 4, (1907) 100). — Durch sorgfältige Trocknung mittels P_2O_5 wird eine beträchtliche Intensitätssteigerung erzielt, Himstedt u. Meyer.

Zu S. 28, Z. 3 v. u. — III. *Physiologische Wirkungen.* — Nach Hardy u. Anderson (*Proc. Roy. Soc.* 72, (1903) 393) kann die Lichtempfindung sowohl von β- als auch von γ-Strahlen hervorgerufen werden; beobachtet man mit geschlossenem Auge, so kommen lediglich die γ-Strahlen in Betracht. Durch beide Strahlenarten werden Linse und Netzhaut zu lebhafter Fluoreszenz veranlaßt. Hält man das Auge geöffnet — das Eigenlicht muß in diesem Falle durch ein dazwischen geschaltetes schwarzes Papier ferngehalten werden — so rührt die Lichtempfindung größtenteils von der Luminiszenz der vorderen Augenmedien her.

Zu S. 30 bis 32. — **F. Radiumemanation.**

Zu S. 30, Z. 14 v. o. — II. *Gasnatur der Emanation, Volum derselben.* — Das Maximalvolum der aus einem Gramm Radium zu gewinnenden Emanation ist bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur ein wenig größer als ein Kubikmillimeter, Ramsay u. Soddy (*Proc. Roy. Soc.* 73, (1904) 346). Das Volum der Emanation nahm ab, nach einigen Monaten blieb nur noch ein kleines Gasbläschen übrig. — E. Rutherford (*Nat.* 68, (1903) 366) berechnete aus den damals zur Verfügung stehenden Daten, daß das fragliche Volum zwischen 0.06 und 0.6 cmm liegen müsse.

Aenderung des Volums der Emanation mit der Zeit; Ramsay u. Soddy:

Zeit	Volum	Zeit	Volum
Beginn	0.124 cmm	7. Tag	0.0050 cmm
1. Tag	0.027 „	9. „	0.0041 „
3. „	0.011 „	11. „	0.0020 „
4. „	0.0095 „	12. „	0.0011 „
6. „	0.0063 „		

Die Kontraktion des Volums der Emanation auf den halben Wert kurz nach ihrer Gewinnung verläuft nach einem Exponentialgesetz mit einer Periode von 9.07 Minuten. Später erfolgt die Abnahme des Volums entsprechend der Aktivitätsabnahme, Cameron u. Ramsay (*J. Chem. Soc.* 91, (1907) 1266; *Jahrb. d. Radioaktivität* 4, (1907) 3). Die Kontraktion erklären

Cameron u. Ramsay durch die Bildung eines zweiatomigen Gases Em_2 aus dem einatomigen Em_1. Aus dem Volum der Emanation berechnen Cameron u. Ramsay die Lebensdauer des Radiums zu 236 Jahren (die Zerfallsperiode somit zu 163 Jahren), ein Wert, der viel kleiner ist, als er von anderen Forschern gefunden wurde, vgl. Lebensdauer.

IIβ) Bei Erhöhung der Temperatur auf etwa 80° wird das Gay-Lussac'sche Gesetz nicht mehr erfüllt, vielmehr scheint eine Dissoziation stattzufinden. Bei noch höherer Temperatur scheint dann wieder eine Kontraktion einzusetzen, Cameron u. Ramsay (*J. Chem. Soc.* **91**, (1907) 1266).

Zu S. 30, Z. 21 v. u. — IIγ) *Absorption.* — *Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten α von der Temperatur T*, R. Hofmann (*Phys. Zeitschr.* **6**, (1905) 339).

Für Wasser		Für Petroleum	
T	α	T	α
+ 3° C	0.245	—21° C	22.70
20	0.23	+ 3	12.87
40	0.17	+20	9.55
60	0.135	+40	8.13
70	0.12	+60	7.01
80	0.12		

Zu S. 30, Z. 11 v. u. — IIδ) *Okklusion.* — Die Emanationskraft von Radiumsalzen ist bei gewöhnlicher Temperatur sehr gering; Erhöhung der Temperatur gibt erhöhte Emanationsfähigkeit, völlig ausgetrieben wird die Emanation erst beim Schmelzen des betreffenden Salzes, Kolowrat (*Compt. rend.* **145**, (1907) 425); L. Bunzl (*Wien. Akad. Ber.* **115**, (1906) 21).

Zu S. 31, Z. 11 v. o. — *Chemische und physiologische Wirkungen der Emanation.* — Radiumemanation erzeugt keine merkliche Steigerung der Leitfähigkeit des luftfreien Wassers, U. Grassi (*Accad. dei Lincei Rend.* **16**, (1907) 179).

Unter dem Einfluß von Radiumemanation wird Wasser beständig elektrolysiert, dabei tritt ein Wasserstoffüberschuß von 5 % auf, W. Ramsay (*J. Chem. Soc.* **91**, (1907) 931). (Vgl. auch Nachtrag, S. 1064.) Der Wasserstoffüberschuß ließ vermuten, daß bei der Einwirkung von Radiumemanation auf die Lsg. eines Schwermetalls dieses an Stelle des überschüssigen H_2 abgeschieden werden würde. Bei der Einwirkung auf Kupfersulfat wurde keine Cu-Abscheidung gefunden, jedoch in dem Rückstand der $CuSO_4$-Lsg. nach der Ausfällung mit H_2S Lithium spektroskopisch nachgewiesen. Das Ergebnis wurde durch eine Reihe sehr sorgfältig angestellter Versuche geprüft und sichergestellt. Das Cu wurde aus mehrfach umkristallisiertem $CuSO_4$ an einer rotierenden Elektrode gefällt und in frisch destillierter HNO_3 gelöst. Diese Lsg. wurde in zwei aus demselben Glasrohr gemachte Gefäße gegeben, beide wurden evakuiert und das eine mit Radiumemanation aus 87.7 mg Ra (als Bromid und Sulfat) behandelt. Am zweiten Tage färbte sich die zweite, mit Emanation behandelte Lösung deutlich grün. Nach mehreren Wochen wurden die Gefäße geöffnet und der Gasinhalt herausgepumpt. Lösung I enthielt kein Gas, Lösung II die folgenden Mengen (zum Vergleich sind die Gasmengen angegeben, die bei der Einwirkung der gleichen Emanationsmenge auf reines Wasser erhalten wurden):

Kupfernitratlösung		Wasser	Cu-Lsg.		Wasser
NO	1.12 ccm	—	H_2	0.44 ccm	3.746 ccm
N_2	0.34 „	0.307 ccm	O_2	1.12 „	1.562 „
CO_2	0.27 „	0.065 „	Summe	3.29 ccm	5.710 ccm
CO	—	0.030 „			

An Stelle des H_2, der aus reinem W. in reichlicher Menge entsteht, ist aus der Kupfernitratlösung offenbar NO aus HNO_3 reduziert worden. Der N_2 der Cu-Lsg. wurde absorbiert und das Spektrum des Rückstandes untersucht, es fand sich nur Argon und keine Spur Helium und Neon, dagegen noch zwei neue rote Linien. Wenn der N_2 aus der Atmosphäre in das Gefäß hinein diffundiert wäre, so hätte man neben dem Argon auch das Heliumspektrum sehen müssen. Daher ist anzunehmen, daß der N_2 durch Reduktion der HNO_3 entstanden ist. Das inaktive Gas, das aus reinem Wasser isoliert wurde, gab ein glänzendes Neonspektrum und nur sehr wenig Helium. Hätte sich die Emanation, wie sie in reinem Zustande tut, in Helium umgesetzt, so hätten 5 ccm He anwesend sein müssen, deren Spektrum die der anderen Gase weit übertroffen hätte. Die Kupfernitratlösung wurde nach dem Oeffnen des Gefäßes mit Hilfe eines Platinrohres mit reinstem Schwefelwasserstoff behandelt und der Nd. in einem Quarzrohr zentrifugiert. Das Filtrat wurde eingedampft und getrocknet, es wog 1.67 mg. Bei der spektroskopischen Untersuchung zeigte es Na stark, Ca schwach und deutlich die rote Li-Linie. Die vorhandene Lithiummenge kann auf 0.00017 mg geschätzt werden. In dem Kontrollversuch ohne Emanation wurde ein Rückstand von 0.79 mg gefunden, der das Na-Spektrum stark, Ca schwach aber kein Li zeigte. Aehnliche Versuche wurden mit Bleinitratlösung gemacht. Der Rückstand nach dem Fällen des Sulfids gab nur das Na-Spektrum. Aus der Lösung des Bleies wurde mittels NH_3 ein rotbrauner Nd. erhalten, der die Rkk. des Eisens zeigte.

Die experimentellen Ergebnisse, die bis jetzt ganz sicher gestellt sind, sind: Aus der Emanation entsteht, wenn sie sich selbst überlassen ist, Helium, in Gegenwart von reinem Wasser Neon u. in Gegenwart von Kupferlösung Argon. Außerdem entsteht in der Kupferlösung Lithium und wahrscheinlich auch Natrium. Die Natriummenge ist in Ggw. des Kupfers wesentlich größer als bei dessen Abwesenheit. — Sorgfältige Untersuchungen des Glases hatten ergeben, daß es völlig von Lithium frei ist, A. T. CAMERON u. W. RAMSAY (*Proc. Chem. Soc.* **23**, (1907) 217, *C.-B.* 1907).

Radiumemanation übt eine entwicklungshemmende und keimtötende Wirkung auf die Erreger von Typhus, Cholera und Diphtheritis aus, E. DORN, E. BAUMANN u. S. VALENTINER (*Phys. Zeitschr.* **6**, (1905) 497). — Wird gesunden und gichtkranken Menschen emanationshaltiges W. zum Trinken eingegeben, so tritt bei den Gichtkranken die Bäderreaktion (Anschwellen der Gelenke usw.) ein, S. LÖWENTHAL (*Phys. Zeitschr.* **7**, (1906) 563).

Zu S. 31. — IV. *Sonstiges Verhalten.* — *Lebensdauer (Radiumemanation und Radium).* — Die Zerfallskonstante der Radiumemanation beträgt nach RÜMELIN (*Phil. Mag.* **14**, (1907) 550) 3.75 Tage. — Erhitzen der Radiumemanation auf 1100° ändert die Zerfallskonstante nicht, W. MAKOWER und RUSS (*Proc. Roy. Soc.* **79**, (1907) 158).

RUTHERFORD (*Radioaktive Umwandlungen* **1907**. 149) berechnet die Lebensdauer des Radiums zu 1800, 1600 resp. 1300 Jahren und sieht hier als den wahrscheinlichsten Wert 1300 an. Die Berechnung geschieht mit Hilfe 1. der Zahl der in der Sekunde ausgeschleuderten α-Partikel, 2. der Wärmeentwicklung des Radiums, 3. des Volums der entwickelten Emanation. Nimmt man an, daß jedes α-Teilchen zwei Ionenladungen transportiert (vgl. Nachtrag S. 1051), so berechnet sich die Periode zu 2600 Jahren, d. h. in 2600 Jahren wandelt sich Radium zur Hälfte um. B. B. BOLTWOOD (*Phys. Zeitschr.* **8**, (1907) 97) findet experimentell eine Periode von ca. 3000 Jahren; zu einem analogen Resultat gelangt O. HAHN (*Ber.* **40**, (1907) 4415). Die von CAMERON u. RAMSAY (*J. Chem. Soc.* **91**, (1907) 1266) gefundene Zahl (163 Jahre) steht mit den obigen Werten in Widerspruch.

Zu S. 32. — *Entstehung von Helium aus Radium.* — *Alter von Mineralien.* — F. HIMSTEDT und G. MEYER (*Ber. Naturf. Ges. Freiburg* **14**, (1904) 222; **16**, (1905) 10; *Ann. Phys.* **15**, (1904) 184; **17**, (1905) 1005; *Phys. Zeitschr.* **7**, (1906) 762; *Verhandl. d. Deutsch. Phys. Ges.* **8**, (1906) 433) leiteten 1. nach vorausgegangener völliger Evakuierung über 50 mg $RaBr_2$, welche sich in einem U-Rohr befanden, drei Tage Wasserstoff, welcher auf seinem weiteren Wege ein in fl. Luft eingetauchtes Spektralrohr durchstrich, dessen Al-Elektroden auf einer Spannung von 4000 Volt gehalten wurden. Nachdem das Ra-Rohr

abgeschmolzen war, wurde das Spektralrohr völlig evakuiert und dann aus der fl. Luft entfernt. In dem anfangs sehr stark selbst leuchtenden Rohre traten nach vier Monaten Heliumlinien auf. — 2. Ra-Sulfat war aus $RaBr_2$ durch Uebergießen mit H_2SO_4 dargestellt, abfiltriert, im Pb-Tiegel zur Rotglut erhitzt, schließlich in einem Quarzrohr 20 Minuten auf heller Rotglut gehalten. Für den Versuch wurde $RaSO_4$ in ein Quarzrohr eingeschlossen, dieses evakuiert, mit dem Salz 30 Minuten zur hellen Rotglut erhitzt, mit H_2 gespült, nochmals evakuiert und dann abgeschmolzen. Dieses Rohr, mit Außenelektroden versehen und Teslaströmen getrieben, zeigte unmittelbar nach der Herstellung kein Heliumspektrum, aber nach drei Wochen war dieses deutlich zu erkennen, besonders wenn man ein Ende des Rohres in fl. Luft tauchte — 3. Etwa 40 mg $RaBr_2$ wurden im Vakuum von einem Ende eines langen Quarzrohres an das andere destilliert, das Rohr mit H_2 gespült, das Salz am anderen Tage zurückdestilliert, wiederum mit H_2 gespült und schließlich das Rohr evakuiert. Nach sechs Wochen war in diesem Rohr ohne vorhergegangene Erwärmung das Heliumspektrum zu sehen. (Diese Versuche hatten insbesondere den Zweck zu zeigen, daß das in den Spektralröhren beobachtete Helium kein von den radioaktiven Substanzen okkludiertes, bei deren Darstellung aus den Uranerzen verschlepptes Gas ist). — Ueber die Anwendung des Radiometers auf die Untersuchung der von radioaktiven Stoffen ausgesandten gasförmigen Produkte siehe J. DEWAR (*Proc. Roy. Soc.* **79**, (1907) 529; *Compt. rend.* **145**, (1907) 110). Es ist unwahrscheinlich, daß Helium das Endprodukt der Umwandlung des Radiumatoms ist, dagegen ist es sehr wahrscheinlich (vgl. Nachtrag α-Strahlen S. 1051), daß Helium aus den α-Partikeln gebildet wird, die ununterbrochen von dem Radium und seinen Produkten ausgeschleudert werden. Die Geschwindigkeit, mit der Helium aus Radium entsteht, ist experimentell noch nicht bestimmt worden, RAMSAY und SODDY schätzen die in einem Jahre an 1 g Radium entwickelte Heliummenge zu 20 cbmm; rechnerisch ergeben sich 0.025 ccm, vgl. den Vortrag von M. LEVIN (*D. Bunsen Ges. Dresden* 1907; *Zeitschr. f. Elektrochem.* **13**, (1907) 390). In einem alten Uranmineral, welches 1 g Uran enthält und aus dem keins seiner Zerfallsprodukte hat entweichen können, befinden sich Radium und Uran im Gleichgewicht und sind 3.8×10^{-7} g Radium enthalten (vgl. Nachtrag S. 1061). Mit Hilfe der obigen Zahl (0.025) für die Bildungsgeschwindigkeit von Helium aus Radium kann man dann die Heliummenge berechnen, die von 1 g Uran und der dem Gleichgewicht entsprechenden Menge Radium in einem Jahre gebildet wird; man findet ca. 10^{-8} ccm Helium, d. h. zur Bildung von 1 ccm Helium aus 1 g Uran würden 16 Millionen Jahre erforderlich sein; vgl. LEVIN; RUTHERFORD (*Radioaktive Umwandlungen* **1907**, 187). Fergusonit gibt pro g Uran 26 ccm Helium ab, das Alter des Fergusonits würde danach $26 \times 16 = 416$ Millionen Jahre sein. Aehnliche Werte erhält man für andere Uranmineralien, die eine Zersetzung nicht erfahren haben. — Nimmt man an, daß Blei das Endprodukt der Umwandlung des Radiums ist (vgl. Nachtrag S. 1071), so erhält man für das Alter der verschiedenen Uranmineralien Werte, die zwischen 400 und 2200 Millionen Jahren schwanken.

Zu S. 32 bis 34. — **G. Induzierte Radiumaktivität („Aktiver Belag").**

Zu S. 33, Z. 21 v. o. — H. W. SCHMIDT (*Ann. Phys.* **21**, (1906) 626, 628). — Ein negativ geladener Draht wird in einer Atmosphäre, die viel Radiumemanation enthält, außerordentlich stark aktiv. Streicht man mit einem solchen Draht über einen Zinksulfidschirm, so hinterläßt er eine Lichtspur, indem ein Teil der aktiven Materie an der Schirmsubstanz haften bleibt. An noch so stark aktivierten Drähten läßt sich eine Gewichtszunahme nicht feststellen; unter dem Mikroskop zeigt sich keine Spur einer fremden Substanz.

Zu S. 33, Z. 2 v. u. — *Sonstige Eigenschaften der Ra-Umwandlungsformen.*

Radium A. — Dieses ist α-strahlend. Ionisierungsbereich der α-Strahlen in Luft 4.83, BRAGG und KLEEMANN (*Phil. Mag.* **10**, (1905) 318). — Die Halbierungskonstante 3.0 Minuten, v. LERCH (*Wien. Akad. Ber.* **115**, (1906) 197), vgl. H. L. BRONSON (*Phil. Mag.* **12**, (1906) 73). — Flüchtig bei etwa 1000°. CURIE u. DANNE (*Compt. rend.* **138**, (1904) 448).

Radium B. Entsteht aus RaA, β-strahlend. Diese β-Strahlen werden weit stärker absorbiert, als diejenigen von Radium C, ihr Durchdringungsvermögen ist jedoch

stärker als das der α-Strahlen, H. W. SCHMIDT (*Phys. Zeitschr.* **6**, (1905) 897; *Ann. Phys.* **21**, (1906) 610); H. F. BRONSON (*Sill. Amer. J.* **20**, (1905) 60; *Phil. Mag.* **11**, (1906) 143; WILSON u. MAKOWER (*Phil. Mag.* **14**, (1907) 404). — Halbierungskonstante: 26.7 Minuten, v. LERCH. H. L. BRONSON (*Proc. Roy. Soc.* **78**, (1906) 94) konstatiert, daß die Zerfallsgeschwindigkeit von RaB zwischen — 180° und 1600° höchstens um 1 °/₀ durch die Temperatur geändert wird. — Flüchtig bei ca. 700° C. CURIE u. DANNE.

Radium C. — Nachfolger von RaB, sendet α-, β- und γ-Strahlen aus, RUTHERFORD. Die komplexe β-Strahlung ist in zwei homogene Strahlengruppen mit bestimmten Absorptionskoeffizienten zerlegbar, H. W. SCHMIDT (*Ann. Phys.* **21**, (1906) 611). Dies macht eine komplexe Natur der strahlenden Substanz selbst wahrscheinlich. — Ionisierungsbereich der α-Strahlen in Luft: 7.06 cm, BRAGG u. KLEEMANN (*Phil. Mag.* **10**, (1905) 318). — Flüchtig bei etwa 1000°, CURIE u. DANNE. — Radium C läßt sich von einem Draht oder Blech, auf dem es induziert wurde, leicht mechanisch abreiben, auch schon abklopfen, ST. MEYER u. v. SCHWEIDLER (*Liebenfestschrift* **1906**, 407).

MAKOWER (*Proc. Roy. Soc.* **79**, (1907) 158), ferner E. RUTHERFORD u. E. PETAVEL (*Brit. Assoc.* 1907) finden neuerdings, daß die Zerfallszeit von RaC durch hohe Temperaturen beeinflußt wird; H. L. BRONSON (*Proc. Roy. Soc.* **78**, (1906) 94) fand dagegen, daß die Aenderung zwischen —180° und 1500° C. höchstens 1 °/₀ beträgt.

Radium D. — Die Substanz ist strahlenlos; E. RUTHERFORD (*Phil. Mag.* **8**, (1904) 641) fand durch Vergleichung der β-Strahlung von Radium C mit derjenigen von Radium E die Halbierungskonstante (HC) zu ca. 40 Jahre, ST. MEYER u. E. v. SCHWEIDLER (*Wien. Akad. Ber.* **115**, (1906) 697; *Liebenfestschrift* **1906**, 402) erhielten aus dem Vergleich der α-Aktivität von Radium C und Radium F den Wert 24 Jahre, später, bei genauerer Untersuchung, 11.9 Jahre. Die Nichtübereinstimmung der nach den beiden Methoden erhaltenen Werte ist erklärbar unter Annahme, daß RaC (siehe dieses) kein einheitlicher Körper ist, sondern aus zwei aufeinanderfolgenden, β-strahlenden Produkten besteht. Der Wert, der sich nach der MEYER-SCHWEIDLER'schen Methode ergibt, erscheint als der zuverlässigere; er findet eine weitere Stütze in Beobachtungen über den zeitlichen Gang der Entwicklung von RaF und RaD. Nach der Theorie würde ein Maximum der Aktivität nach 949 Tagen für HC = 40 Jahre, nach 714 Tagen für HC = 12 Jahre erreicht. Tatsächlich wurde in zwei Fällen beobachtet, daß das Maximum zu einer Zeit von 700 Tagen schon überschritten war, MEYER u. SCHWEIDLER.

RaD ist dem Blei verwandt, das Chlorid ist in W. schwerer löslich als Radium F; die chemischen Eigenschaften sind insbesondere durch die von K. A. HOFMANN und seinen Mitarbeitern für den primären Bestandteil des Radioblei charakterisiert (vgl. das „radioaktive Blei"). — RaD ist elektrolytisch unedler als Blei, MEYER u. SCHWEIDLER.

Radium E (*Radium E_1 und Radium E_2*). — RaE ist β-strahlend, die Strahlung kann in erster Annäherung als homogen gelten; die Schichtdicke, welche die Hälfte der auffallenden Strahlen absorbiert, beträgt für Zinn 0.0044 cm, für Aluminium 0.016 cm, MEYER u. SCHWEIDLER (*Wien. Akad. Ber.* **115**, (1906) 697). Nach E. W. SCHMIDT (*Phys. Zeitschr.* **8**, (1907) 361 sendet RaE noch eine harte γ-Strahlung aus, deren Intensität ca. $^1/_{4000}$ der β-Strahlung ausmacht, vgl. auch MEYER u. SCHWEIDLER (1906).

Betreffs der chemischen Eigenschaften des RaE siehe den β-strahlenden Teil des Radiobleis.

Halbierungskonstante (HC). — E. RUTHERFORD (*Phil. Mag.* **10**, (1905) 293) findet aus einem Abfall einer geglühten Restaktivität 4.5 Tage, aus einem Anstieg 6 Tage; F. GIESEL (*Ber.* **39**, (1906) 780) gibt 6.14 Tage an; ST. MEYER u. C. v. SCHWEIDLER (*Wien. Akad. Ber.* **114**, (1905) 1202) bestimmten an einem auf Palladiumblech aus Radioblei-

chlorid niedergeschlagenen Produkte die HC zu 6.3 Tagen. Meyer u. Schweidler (*Wien. Akad. Ber.* **115**, (1906) 697) erhielten bei dem elektrolytischen Trennungsverfahren Abklingungen, die je nach der Stromdichte oder Behandlung mit Säuren oder Glühen verschiedene Werte ergaben. Sie schlossen daraus, daß Radium E kein einheitlicher Körper ist, sondern aus zwei aufeinanderfolgenden Zerfallsprodukten Radium E_1 und Radium E_2 besteht.

Radium E_1 ist strahlenlos, verdampft bei Rotglut von Platin, löslich in heißer Essigsäure und elektrochemisch unedler als RaE_2. Die Halbierungskonstante beträgt 6 bis 6.5 Tage, Meyer u. Schweidler.

Radium E_2 ist das eigentliche β-strahlende Produkt; die Halbierungskonstante beträgt 4.8 Tage. Es steht elektrochemisch zwischen Polonium und Radium E_1. Die Angabe Rutherford's (S. 34, Z. 23 v. o.), daß RaE bei 1000° noch nicht verdampft, gilt für RaE_2. Damit (RaE_1 und RaE_2) erklären sich auch die obigen Angaben Rutherford's für die HC (4.5 und 6 Tage).

Bei fraktionierter Kristallisation von Radiobleichlorid aus heißer wss. Lsg. bleiben die aktiven Bestandteile RaE_2 und RaF in Lsg., während die inaktiven RaD und RaE_1 ausfallen, Meyer u. Schweidler, vgl. ferner J. Danysz (*Compt. rend.* **143**, (1906) 232).

Radium F ist identisch mit Polonium und Radiotellur, siehe diese.

Zu S. 34, Z. 27 v. o. — Lies RaE statt RaC.

Endprodukt. — Das Produkt, in das sich Radium F weiter verwandelt (Radium G) ist noch nicht bekannt. — Nach B. B. Boltwood (*Sill. Am. J.* **20**, (1905) 253; **23**, (1907) 77) besteht in unveränderten primären Mineralien Proportionalität zwischen Blei und Urangehalt, Boltwood nimmt deshalb als stabiles Endprodukt das gewöhnliche inaktive Blei an. Verschiedene Metalle, Pb und Ag, Cu und Au usw. kommen gleichfalls in ziemlich konstanten Verhältnissen vergesellschaftet in der Natur vor; siehe auch die Kritik von P. Ewers (*Jahrb. d. Radioaktivität* **4**, (1907) 99).

Die von Meyer u. Schweidler (*Wien. Akad. Ber.* **114**, (1905) 1195) aufgestellte Hypothese, daß die in der Radiumreihe vorhandenen Elemente als Homologe der bekannten Elemente mit dem Atomgewicht von ca. 200 aufwärts gedeutet werden könnten, würde für das Endprodukt RaG eine Verwandtschaft mit der Platingruppe voraussehen lassen. Zu der gleichen Schlußfolgerung führt der von R. Lucas (*Phys. Zeitschr.* **7**, (1906) 340) aufgestellte Satz, daß der radioaktive Zerfall zur Bildung immer edlerer Elemente führt. Ferner fanden K. A. Hofmann u. Strauss (*Ber.* **34**, (1901) 907) in den Radiobleipräparaten einen rhutheniumähnlichen Stoff mit noch zwei unbekannten Linien im Spektrum ($\lambda = 4995$ und $\lambda = 2785$), der nach Hofmann u. V. Wölfl (*Ber.* **40**, (1907) 2425) unter die Produkte des Endzerfalls zu rechnen ist. — Aus über Emanation aktivierten Gläsern mit ausgereiften Restaktivitäten erhält man durch starke Säuren nur einen Teil der radioaktiven Produkte weggeätzt. Die Gläser bleiben auch nach dem Kochen mit Königswasser sehr stark aktiv. Dies deutet darauf hin, daß die elementaren Endprodukte der Zerfallsreihe schon platinähnlichen Charakter haben, siehe Meyer u. Schweidler (*Liebenfestschrift* **1907**, 408).

Zu S. 34 bis 35. — **II. Ueber den möglichen genetischen Zusammenhang von Radium und Uran. Muttersubstanz des Radiums. Ionium.**

Zu S. 34, Z. 14 v. u. — Lies Strutt statt Struth.

Ueber das konstante Verhältnis zwischen Uran und Radium in Mineralien siehe „Vorkommen“ S. 1061.

Muttersubstanz des Radiums. — Die spontane Umwandlung des Radiums erfolgt ziemlich rasch; nach 2600 Jahren (siehe S. 1068) würde von 1 g Radium nur noch $^1/_2$ g Ra vorhanden sein, nach 50000 Jahren nur noch ein Milliontel der ursprünglichen Menge. Hätte die Erde vor 50000 Jahren aus reinem Radium bestanden, so enthielt sie heute

kaum mehr als eine gute Durchschnittsprobe von Pechblende, alles übrige wäre zerfallen. Will man nicht die unwahrscheinliche Hypothese annehmen, daß Radium vor relativ kurzer Zeit auf irgend welche Weise plötzlich entstanden ist, so kann man nicht umhin, anzunehmen, daß fortwährend frisches Radium erzeugt wird. Da die Umwandlung der radioaktiven Elemente mit einem Geringerwerden der Massen verbunden ist, so kann als Urheber des Radiums nur ein Element in Betracht kommen, das ein höheres Atomgewicht als Radium besitzt, etwa Thorium, Uran usw. Die Konstanz des Verhältnisses Radium zu Uran in radioaktiven Mineralien machte es wahrscheinlich, daß das Uran der Vater des Radiums sei. Die Radiummenge, die in Mineralien auf 1 g Uran kommt, beträgt 3.8×10^{-7} g. Damit der Radiumgehalt eines Minerals nicht abnimmt, muß im Jahr per Gramm Uran 2×10^{-10} g Radium neugebildet werden, vgl. E. RUTHERFORD (*Radioaktive Umwandlungen* 1907, 156). Aus 1 kg Uran sollte man danach im Jahre 2×10^{-7} g Radium erhalten. Die von einer solchen Menge Radium gebildete Emanation würde ein Goldblattelektroskop in wenigen Sekunden entladen, während die im Laufe eines Jahres gebildete Radiummenge sich noch leicht messen lassen müßte. Das Experiment hat diesen Schluß nicht bestätigt, vgl. die Versuche von SODDY, BOLTWOOD S. 35. Wird Uran sorgfältig gereinigt, so läßt sich auch nach sehr langer Zeit die Bildung des Radiums nicht nachweisen; die gebildete Menge ist gewiß kleiner als $^1/_{1000}$ des theoretisch berechneten Betrags, BOLTWOOD, ferner SODDY u. TH. MACKENZIE (*Phil. Mag.* 14, (1907) 272). Es ist danach anzunehmen, daß zwischen Uran und Radium noch eine oder mehrere Zwischensubstanzen mit langsamen Zerfallperioden vorhanden sind.

Ionium. — Das stete Vorkommen von Aktinium in den Uranmineralien führte BOLTWOOD zu der Vermutung, daß Aktinium in einer genetischen Beziehung zu Radium und Uran stünde. Durch eine Oxalatfällung erhielt BOLTWOOD aus dem Carnotit einen Körper, in dem sich nach einiger Zeit Radium nachweisen ließ. Dieser Körper ist jedoch nicht mit Aktinium identisch, da er durch Ammoniumsulfid von Aktinium abgetrennt werden kann, E. RUTHERFORD (*Nat.* 76, (1907) 126). Nach den letzten, von B. B. BOLTWOOD (*Sill. Am. J.* 22, (1907) 537) an einer Reihe von radioaktiven Mineralien angestellten Versuchen fällt reines Ammoniumsulfid den neuen Stoff nicht, wohl aber Ammonium- und Thoriumthiosulfat. B. B. BOLTWOOD nennt den neuen Körper „Ionium", sieht in ihm ein Zerfallsprodukt des Urans und betrachtet ihn als die Muttersubstanz des Radiums.

Ionium, der Erzeuger des Radiums, folgt den Reaktionen des Thoriums und läßt sich daher aus thoriumfreien Uranmineralien ohne Schwierigkeiten abtrennen. Ionium sendet α- und β-Strahlen aus und erzeugt keine Emanation. Die α-Strahlen werden noch leichter absorbiert als diejenigen von Polonium, der Ionisierungsbereich ist kleiner als 3 cm, (d. h. kleiner als bei irgend einem der bekannten radioaktiven Elemente). Die Aktivität ist etwa 0.8 von der Aktivität des Radiums, mit dem es im Gleichgewicht steht, B. B. BOLTWOOD (*Sill. Am. J.* 24, (1907) 372). Die Versuche von O. HAHN (*Ber.* 40, (1907) 4415) an alten Thoriumpräparaten bestätigen die Angaben BOLTWOOD's. O. HAHN fand, daß ältere, reine Thorpräparate relativ beträchtliche Mengen von Radium enthalten. Dies erscheint auffallend, da der Monazitsand, das Ausgangsprodukt zur Darstellung von Thorium, nur ganz geringe Mengen Uran, und damit auch außerordentlich wenig Radium enthält. Der Radiumgehalt ist um so größer, je älter das jeweilige Präparat ist:

100 g Thoriumnitrat,	frisch dargestellt (1907),	enthielt	3×10^{-11} g Radium
„ „ „	vom Juli 1906,	„	55×10^{-11} „ „
„ „ „	vom Februar 1902	„	280×10^{-11} „ „
„ „ „	vom Februar 1900	„	410×10^{-11} „ „

Bei der technischen Gewinnung von Thorium wird somit mit diesem eine andere aktive Substanz (nach BOLTWOOD „Ionium") abgeschieden, die ihrerseits zu Radium zerfällt, also die Muttersubstanz des Radiums ist.

Die Umwandlungen im Uran, die zur Bildung des Radiums führen, würden demnach sein:

Uran → Uran X → Ionium (resp. mehrere unbekannte Zwischenprodukte mit langen Zerfallsperioden) → Radium und seine Umwandlungsprodukte. (Vgl. die Uebersic[illegible]luß der Abhandlung.)

Zu S. 35 bis 38. — Abschnitt V/VI.
Polonium und Radiotellur.

Radium F, Polonium und Radiotellur sind identisch, siehe S. 38.

Die neueren Poloniumpräparate S. Curies, über welche Aussagen betreffs ihrer reinen α-Strahlung und Abklingung mit der Halbierungskonstante von 140 Tagen vorliegen, waren reines RaF. F. Giesel's Polonium hatte α- und β-Strahlen. Hier lagen ursprünglich RaE und RaF vor; mit der Zeit verschwand, den Abklingungskonstanten entsprechend, der erstere Bestandteil, so daß nur das α-strahlende Polonium übrig blieb. In Giesel's β-Polonium (*Ber.* **39**, (1906) 780, 1014) mit der Halbierungskonstante von 6.1 Tagen lag die Summe von RaE_1 und RaE_2 vor. W. Markwald's Radiotellur war nur α-strahlend und entsprechend seinem Abklingungsgesetz ein einheitlicher Körper; hier liegt reines RaF vor. Vgl. St. Meyer u. E. v. Schweidler (*Jahrb. d. Radioaktivität* **3**, (1906) 396).

Strahlung. — Prolonium (RaF, Radiotellur) ist α-strahlend (vgl. H. Becquerel (*Compt. rend.* **136**, (1903) 977), die Strahlung ist homogen, M. Levin (*Phys. Zeitschr.* **7**, (1906) 521; *Sill. Am. J.* **22**, (1906) 8). Der Ionisierungsbereich der α-Strahlen in Luft bei Atmosphärendruck beträgt 4 cm, S. Curie (*Dissertation*); 4 cm: O. Wigger (*Jahrb. d. Radioaktivität* **2**, (1905) 391); 3.86 cm: M. Levin (*Phys. Zeitschr.* **7**, (1906) 521); 4.5 cm: St. Meyer u. E. v. Schweidler (*Jahrb. d. Radioaktivität* **3**, (1906) 394); 3.95 cm: B. Kučera u. Mašek (*Phys. Zeitschr.* **7**, (1906) 337, 630, 650). — Die Anfangsgeschwindigkeit der α-Partikel beträgt 1.73×10^9 cm/sec, E. Rutherford (*Phil. Mag.* **12**, (1906) 141). W. B. Hull (*Proc. Roy. Soc.* **78**, (1906) 77) berechnet v aus der elektrostatischen Ablenkung der α-Strahlen zu 1.41×10^9 cm/sec, das Verhältnis: Ladung zu Masse zu 4.3×10^3 elektromagnetischen Einheiten. — Ueber Ladungseffekte an Poloniumpräparaten siehe: E. Aschkinass (*Phys. Zeitschr.* **8**, (1907) 773). — Die α-Strahlen geben zur Entstehung von Sekundärstrahlen Anlaß, vgl. W. H. Logeman (*Proc. Roy. Soc.* **78**, (1906) 212). — Außer den α-Strahlen treten langsame Elektronen, *δ-Strahlen*, auf: R. J. Strutt (*Phil. Mag.* **8**, (1904) 157); J. J. Thomson (*Nat.* **71**, (1905) 166, 438); O. Wigger (*Jahrb. d. Radioaktivität* **2**, (1905) 391); P. Ewers (*Phys. Zeitschr.* **7**, (1906) 148).

Halbierungskonstante (HC). — Für diese ergeben sich folgende Mittelwerte:

Beobachter	Zahl der Beobachtungsreihen	Substanz	HC im Mittel
St. Meyer u. E. v. Schweidler [1])	10	Restaktivität	138.2 Tage
"	3	α-Radioblei	134.5 "
"	2	Radiotellur	136.5 "
"	2	Radiowismut	138.9 "
E. Rutherford [2])	3	Restaktivität	143 "
"	1	Radiotellur	143 "
Markwald u. Greinacher [3])	1	Radiotellur	139.6 "
S. Curie [4])	5	Polonium	140.0 "
Hofmann u. Wölfl [5])	4	Radiotellur	134.4 "

[1]) *Wien. Akad. Ber.* **115**, (1906) 63. — [2]) *Phil. Mag.* **10**, (1905) 290. — [3]) *Jahrb. d. Radioaktivität* 2, (1905) 136. — [4]) *Compt. rend.* **142**, (1906) 273; *Phys. Zeitschr.* **7**, (1906) 146, 180. — [5]) *Ber.* **40**, (1907) 2426.

K. A. Hofmann u. Wölfl entzogen den Mutterlaugen von wismutfreier Radiobleichloridlsg. durch eine alkoh. Mischung von HCl und H_2SO_4 eine sehr viele α-Strahlen aussendende Substanz (RaF). Für dieses sicher wismutfreie Präparat fanden Meyer u. Schweidler HC = 134.5 Tage (vgl. Tabelle, zweite Zeile).

Eigenschaften und Wirkungen. — Die chemischen Eigenschaften sind durch die Angaben von S. Curie für ihr Polonium, von W. Markwald

für sein Radiotellur, von K. A. HOFMANN für den α-strahlenden Bestandteil des Radiobleis festgelegt (vgl. diese). — Polonium (RaF) zeigt einen analytischen Mischcharakter von Wismut, Blei und Tellur. Man kann jedoch annehmen, daß RaF nach Art eines Gliedes der Schwefelgruppe den genannten Elementen anhaftet, K. A. HOFMANN u. V. WÖLFL (*Ber.* **40**, (1907) 2427). Dafür spricht die Tatsache, daß auch Edelmetalle aus Lsgg. das RaF sehr stark aufnehmen, HOFMANN u. WÖLFL (*Ann. Phys.* **15**, (1904) 625). Auch wird bei der Elektrolyse von Radiobleiacetat oder -nitrat Radium F nicht nur an der Kathode, sondern auch an der Anode in sehr beträchtlicher Maße angehäuft. — Polonium ist elektrochemisch edler, als die vorhergehenden Zerfallsprodukte, ST. MEYER u. E. v. SCHWEIDLER (*Wien. Acad. Ber.* **114**, (1905) 1195; **115**, (1906) 697; *Liebenfestschrift* **1906**, 402). — Radium F verdampft bei ca. 1000° C, E. RUTHERFORD (*Phil. Mag.* **10**, (1905) 290).

Lichtemission von Gasen vor Radiotellur. — Das Spektrum des „Eigenlichtes" des Radiotellurs stimmt in der Hauptsache mit dem Bandenspektrum des Stickstoffs überein, wie es der positive Pol eines Geislerrohres zeigt. Die kräftigsten Banden sind solche, die sich auch im Eigenlicht von $RaBr_2$ vorfinden, gekennzeichnet durch die Wellenlängen 315.9; 337.1; 357.7; 380.5. 391.4 ist nur eben angedeutet, 297.7 fehlt ganz. — Die Intensität ist bei Anwendung von reinem, trockenen Stickstoff am größten, durch die 21 °/₀ O_2 der Atmosphäre wird die Intensität auf den vierten Teil herabgesetzt. Sauerstoff, Kohlensäure, Stickstoffoxydul, Leuchtgas, Wasserstoff ergeben nur eine äußerst geringe Wirkung, vgl. WALTER (*Ann. Phys.* 17, (1905) 367). — Die Strahlung läßt sich photographisch leicht nachweisen, WALTER; für das Auge ist sie unsichtbar. STARK u. GIESEL (*Phys. Zeitschr.* 8, (1907) 580) konnten jedoch über einem sehr starken Poloniumpräparat die Luft als leuchtende Hülle beobachten. Die Leuchtweite der Strahlen beträgt 3.8 cm (das ist der gleiche Wert, den LEVIN (*Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 521) für den Ionisierungsbereich der Polonium-α-Strahlen in Luft fand), STARK u. GIESEL. — Die spektroskopische Untersuchung zeigt, daß in der Luft der Stickstoff zur Emission seiner positiven und negativen Banden erregt wird, Helium emittiert sein Linienspektrum. Es ergibt sich hiermit eine vollständige Uebereinstimmung der α-Strahlen mit den Kanalstrahlen, STARK u. GIESEL. — Betreffs der Erklärungsversuche siehe R. POHL (*Jahrb. d. Radioaktivität* 4, (1907) 110); J. STARK (*Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 892). — Glas, Glimmer, Quarz werden durch die Strahlen des Radiotellurs zur Fluoreszenz angeregt, H. GREINACHER (*Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 225).

Zu S. 38 bis 40. — Abschnitt VII. **Radioaktives Blei.**

Vergleiche Radium D. — Das K. A. HOFMANN'sche Radioblei enthält als primären Bestandteil das strahlenlose RaD, aus diesem entwickelt sich das strahlenlose RaE_1, aus diesem wiederum das β-strahlende RaE_2, das nun seinerseits in das α-strahlende RaF übergeht. — Die von HOFMANN angegebenen Fällungen geben teils reines oder fast reines RaF, teils auch RaE_1, RaE_2 und RaF zusammen. Bei fraktioniertem Auskristallisieren von Chlorid aus heißer wss. Lsg. bleibt RaD und RaE_1 in den Kristallen, RaE_2 und RaF in der Lsg.

Zu S. 38, Z. 12 v. u. — **Konzentrierung der aktiven Komponente.** — Wird radioaktives Bleichlorid in Ggw. von etwas Salmiak destilliert, so verflüchtigt sich außer RaE und RaF auch RaD leichter als gewöhnliches Bleichlorid. — Bei der Elektrolyse von Nitrat- und Acetatlsgg. wandert RaD in geringem Grade an die Anode und wird an der Kat[illegible] erheblich konzentriert, wenn diese aus Hg besteht. — Läß[illegible]

schmolzenes Zink auf das geschmolzene Radiobleichlorid längere Zeit einwirken, so häufen sich RaD, RaE und RaF, letztere beide sehr stark, in dem metallischen Regulus an, während durch ein geschmolzenes Silberblech nur RaE und RaF reduziert werden, Hofmann u. Wölfl (*Ber.* **40**, (1907) 2428). — Günstigere Bedingungen bietet die Ueberführung von Chlorblei in Bleitetraphenyl unter Anwendung von Phenylmagnesium, Hofmann, Wölfl u. G. Ebert (*Ber.* **40**, (1907) 2428). Man aktiviert Magnesiumstäbe mit einem Tropfen Brom, führt dann in abs. Ae. das Brombenzol zu und mischt nach vollendeter Bildung von Phenylmagnesiumbromid mit möglichst feinpulvrigem, in Bzl. aufgeschlämmtem, völlig trockenem Chlorblei. Nach mehrstündigem Schütteln ist die Magnesiumverbindung verbraucht zur Bildung von Phenylblei. Nach dem Filtrieren wird der Rückstand mit Bzl. ausgewaschen und das gesamte Filtrat auf $^1/_3$ eingeengt mit W. geschüttelt und die danach wieder getrocknete und filtrierte benzolische Lsg. zur Kristallisation eingedunstet. Aus dem Kristallgemisch muß das Diphenyl durch Ligroin oder Gasolin weggelöst und der Rückstand von Phenylblei nochmals aus wenig Bzl. umkristallisiert werden. Die Methode der Phenylierung bietet insbesondere Vorteile, um den durch Destillieren mit Salmiak, durch Elektrolyse oder durch Kristallisieren angereicherten RaD-Präparaten gewöhnliches inaktives Blei zu entziehen. RaF geht infolge einer sekundären Rk. in den Rückstand, RaD bleibt ebenfalls größtenteils zurück, RaE findet sich in dem sich beim Schütteln der Bzl.-Lsg. mit W. ausscheidenden Magnesiaschlamm und sehr schwach wirksames Blei geht in die Phenylverbindung über; siehe hierzu den nachstehenden Vergleich.

I	Sulfat aus dem Rückstande 3 Wochen nach der Abscheidung[1]) .	15	Uraneinheiten.
	„ „ „ „ 6 „ „ „ „ .	36	„
	Sulfat aus der Phenylverbindung 3 Wochen nach der Abscheidung	2	„
	„ „ „ „ 6 „ „ „ „	0.8	„
II	Sulfat aus dem Rückstande 3 Wochen nach der Abscheidung[1]) .	23	„
	„ „ „ „ 6 „ „ „ „ .	42	„
	Sulfat aus der Phenylverbindung 3 Wochen nach der Abscheidung	7	„
	„ „ „ „ 6 „ „ „ „	0.5	„

[1]) Nach möglichster Entfernung von RaF.

Zu S. 39, Z. 2 v. o. — Lies V. Wölfl statt R. Wölfl.

Gewichtsmenge, die von jedem Radiumprodukt per Tonne Uran vorhanden ist, E. Rutherford (*Radioaktive Umwandlungen* **1907**, 142).

Produkt	Gewicht (mg) per Tonne Uran
Radium	340
Emanation	2.6×10^{-3}
Radium A	1.4×10^{-6}
„ B	1.2×10^{-5}
„ C	9×10^{-6}
„ D	10
„ E	4.2×10^{-3}
„ F	0.1

Siehe die Uebersicht am Schluß der Abhandlung.

Zu S. 40 bis 45. — Abschnitt VIII. **Aktinium und Emanium.**

Zu S. 40, Z. 8 v. u. — Lies S. 44 statt S. 42.

Aktinium und Emanium sind identisch. Die Emanation sowie die Aktivitäten, die von Aktinium und Emanium hervorgerufen werden, besitzen die gleichen Abfallsgeschwindigkeiten (vgl. S. 42, 44), ebenso sind die iewe
α-Strahlen die gleichen, O. Hahn (*Phys. Zeitsch*

Annahme (S. 45, Z. 18 v. u.), daß Emanium erst das Aktinium erzeuge, läßt sich nicht aufrecht erhalten, vgl. insbesondere T. GODLEWSKI (*Jahrb. d. Radioaktivität* **2**, (1905) 134).

Aktinium folgt den Reaktionen des Lanthans, vgl. auch F. GIESEL (*Ber.* **40**, (1907) 3011); es ist strahlenlos.

Radioaktinium. — Im Jahre 1905 gelang es O. HAHN, im Aktinium ein neues Zerfallsprodukt zu finden, das zwischen Aktinium und Aktinium X liegt. Da zwischen Thorium und Thorium X das Radiothorium liegt und zwischen Thorium und Aktinium eine bemerkenswerte Aehnlichkeit besteht, so nannte er den neuen Körper „Radioaktinium". O. HAHN (*Nat.* **73**, (1906) 559; *Ber.* **39**, (1906) 1605; *Phys. Zeitschr.* **7**, (1906) 855).

Trennung des Radioaktiniums von Aktinium und Aktinium X. — Zu einer im radioaktiven Gleichgewicht befindlichen Aktiniumlsg. wird Ammoniak nur in solchen Mengen zugegeben, daß keine vollständige Fällung erzielt wird; der Nd. wird von neuem gelöst und wiederum mit unzureichenden Mengen NH_3 gefällt. Das Radioaktinium befindet sich zum größten Teil im Niederschlag, O. HAHN (*Phys. Zeitschr.* **7**, (1906), 855).

Eine Aktiniumlsg., die zur Erreichung des radioaktiven Gleichgewichts mehrere Monate gestanden hat, wird wiederholt mit NH_3 gefällt. Aktinium X bleibt dann in Lsg. Der Niederschlag wird in verd. HCl gelöst und zu der sauren Lsg. ein klein wenig Natriumthiosulfat gegeben. Letzteres wird von der freien Säure zersetzt, es entsteht ein sehr feiner Schwefelniederschlag, der sich langsam zu Boden setzt und das Radioaktinium mit zu Boden reißt. Der Nd. wird abfiltriert und mit seinem Filter im Porzellantiegel verbrannt, O. HAHN. — Der Schwefelniederschlag zeigt eine starke α-Strahlenwirkung, aber vergleichweise kaum irgend welche β-Strahlung und kaum irgend welche Emanation. Die Aktivität der α-Strahlen nimmt dann noch zu, bis nach 3 Monaten ein Maximum erreicht ist. Hier ist dann die Wirkung etwa 2 bis 3mal so stark als unmittelbar nach der Darstellung. Dann beginnt die Aktivität langsam abzunehmen und tut dies schließlich, einem Exponentialgesetz folgend, mit einer Halbwertsperiode von 19.5 Tagen. Die Aktivität der β-Strahlen und die Emanation, beide kurz nach der Darstellung des Radioaktinium unbedeutend, nehmen sehr stark zu, erreichen ihr Maximum zu derselben Zeit wie die α-Strahlen und nehmen dann in demselben Maße wie diese ab. (Der erste Anstieg der Aktivität bis zu einem Maximum rührt von der Bildung des Aktinium X aus dem Radioaktinium her), O. HAHN (*Ber.* **39**, (1906) 1605).

Eigenschaften. — Radioaktinium sendet α-Strahlen aus, zerfällt auf den halben Wert in 19.5 Tagen und bildet dabei Aktinium X, das seinerseits in 10.2 Tagen auf den halben Wert sinkt. Der Ionisierungsbereich der α-Strahlen in Luft bei Atmosphärendruck beträgt 4.8 cm, O. HAHN (*Phys. Zeitschr.* **7**, (1906) 557). — Die chemischen Eigenschaften sind denen der Erdalkalien vergleichbar, siehe insbesondere F. GIESEL *Ber.* **40**, (1907) 3011).

Die Umwandluug von Aktinium in Radioaktinium vollzieht sich strahlenlos: Aktinium, frei von Radioaktinium und Aktinium X, gibt praktisch weder α- noch β-Strahlen aus, nimmt dann an Aktivität langsam zu und erreicht ein Maximum nach etwa 4 Monaten, O. HAHN (*Ber.* **39**, (1906) 1606). TH. GODLEWSKI (siehe S. 45 Mitte) hatte durch wiederholte Fällung mit NH_3 Aktinium fast frei von α- und β-Strahlen erhalten und hieraus geschlossen, daß Aktinium strahlenlos ist. M. LEVIN (*Phys. Zeitschr.* **7**, (1906), 513) fand dagegen beim Wiederholen der Versuche von GODLEWSKI, daß sich die α-Strahlenaktivität des Aktiniums nicht unter 28% herabdrücken ließ. Diese nicht abtrennbare Aktivität rührt nicht von dem Aktinium selbst, sondern von dem Radioaktinium her. Wahrscheinlich hatte GODLEWSKI im Laufe der von ihm vorgenommenen NH_3-Fällungen irgendwie auch das Radioaktinium abgetrennt. — Siehe auch Nachtrag zu 3. Aktinium.

Zu S. 41 bis 42. — **B. Aktiniumemanation und induzierte Aktivität.** SIEBNE (*Le Radium*, Juni 1907) versucht mittels der Diffusionskoeffizienten der Akti-

niumemanation in Luft das Atomgewicht der Aktiniumemanation zu bestimmen. DEBIERNE bestimmt die Intensitätsverteilung der induzierten Aktivität auf Metallplatten, die senkrecht über dem emanierenden Präparat aufgestellt werden. Aus der räumlichen Verteilung des aktiven Nds. kann dann ein Schluß auf die Diffusionsgeschwindigkeit gemacht werden; er findet aus dem Koeffizienten das Atomgewicht der Aktiniumemanation zu 70. — Ob unter den vorliegenden abnormen Verhältnissen die Gesetze der Diffusion noch ihre volle Gültigkeit haben, erscheint zweifelhaft, vgl. O. HAHN (*Zeitschr. f. Elektrochem.* **13**, (1907) 719).

Aus größeren Mengen von Aktinium glaubt GIESEL (*Ber.* **40**, (1907) 3011) eine neue Emanation gefunden zu haben, mit einer längeren Lebensdauer als der Radiumemanation. — Der Ionisationsbereich der α-Strahlen beträgt 5.8 cm, O. HAHN (*Phys. Zeitschr.* **7**, (1906) 557).

Zu S. 42. — **C. Entwicklung von Helium aus Aktinium.** — Die von der Aktiniumlsg. entbundene Gasmischung wurde in eine Glasröhre eingeführt, welche Substanzen zur Absorption der chemisch wirksamen Gase enthielt. Die nicht absorbierten Gase wurden mittels Quecksilber in einer kleinen Kapillare, die zwei Platinelektroden trug, zusammengedrückt. Die Heliumlinien ließen sich durch Photographie des Spektrums mit Sicherheit feststellen. In allen Fällen schien die Menge des produzierten Heliums mit der vom gleichaktiven Radium ausgegebenen Heliummenge vergleichbar zu sein. — F. GIESEL (*Ber.* **40**, (1907) 3011) bestätigt die Heliumbildung. — In einem Versuch mit dem festen Salz von Aktinium erhielt DEBIERNE ein intensives kontinuierliches Spektrum zusammen mit schwachen H- und Hg-Linien. Die Photographie zeigt ein vollkommen kontinuierliches Band, welches sich ohne Schwächung von 340 bis 640 $\mu\mu$ erstreckt.

Zu S. 42. — **D. Aktinium A und Aktinium B.**

Aktinium A ist strahlenlos. — Nicht unterhalb 400° C flüchtig; oberhalb 400° tritt eine Verflüchtigung ein, deren Betrag aber mit steigender Temperatur nicht proportional wächst, bei 750° ist in 10 Minuten praktisch alles Ac A verdampft, M. LEVIN (*Phys. Zeitschr.* **7**, (1906) 812).

Aktinium B sendet α-, β- und γ-Strahlen aus.

α-Strahlen: Ionisationsbereich in Luft bei Atmosphärendruck 5.50 cm, O. HAHN (*Phys. Zeitschr.* **7**, (1906) 557).

β-Strahlen: Das Verhältnis: Absorptionskonstante zu Dichte, ist für Glimmer, Al, Messing, Cu, Sn, Pb konstant; die β-Strahlen werden zweimal leichter absorbiert als die Uranstrahlen, Th. GODLEWSKI (*Phil. Mag.* **10**, (1905) 375). In der Aktiniumreihe ist Ac B das einzige Element, welches β-Strahlen aussendet, M. LEVIN (*Phys. Zeitschr.* **7**, (1906) 513).

γ-Strahlen. — Die Absorption scheint der Dichte des absorbierenden Mediums nicht proportional zu sein, das Durchdringungsvermögen ist ca. 5 bis 10 mal kleiner als das der mehr durchdringenden γ-Radiumstrahlen. — Das Verhältnis der durch die β-Strahlen zu der durch die γ-Strahlen erregten Ionisation ist ungefähr 300, GODLEWSKI.

Zu S. 42, Z. 14 v. u. — **E. Restaktivität.** — Wird der durch die Emanation erzeugte aktive Belag längere Zeit hindurch gesammelt, so verschwindet nach dem Herausnehmen aus der Emanation die Aktivität der Metallplatte nicht mehr vollständig. Eine sehr geringe Restaktivität

bleibt zurück, die mit keinem der bekannten radioaktiven Produkte identifiziert werden kann (Aktinium C oder Aktinium C und Aktinium D?). Die Zerfallskonstante scheint ungefähr 12 Tage zu sein; die Aktivität dieses Körpers beträgt nur einen minimalen Bruchteil der Aktivität des Aktiniums, St. Meyer u. E. v. Schweidler (*Wien. Akad. Ber.* **116**, (1907) 315).

Zu S. 43, Z. 13 v. o. — Lies S. 44 statt S. 42.

Zu S. 44, Z. 20 v. o. — 3. *Aktinium X.* — Wird eine salpetersaure Lösung von Aktinium X zwischen Platinelektroden **elektrolysiert**, so wird mit einer Spannung, die zur W.-Zersetzung hinreicht, an der Kathode eine große Menge Ac A nebst einem Ueberschuß von Ac B erhalten, von Aktinium X werden unter gleichen Verhältnissen nur Spuren abgeschieden. — Wird eine ammoniakalische Lsg. von Ac X elektrolysiert, so wird bei einer Spannung unterhalb der Zersetzung des Wassers neben einem Ueberschuß von Ac A und Ac B auch Ac X an der Kathode erhalten, ganz analog den entsprechenden Produkten der Thoriumreihe, M. Levin (*Phys. Zeitschr.* **7**, (1906) 812). — Eine stark salpeters. Lsg. von Aktinium verhält sich bei der Elektrolyse wie eine saure Lsg. von Ac X; bei Verwendung schwach saurer Lsgg. wird die Kathode trübe, es erscheint ein gelblicher Nd. und die Kathode wird in kurzer Zeit stark aktiv. Diese Aktivität rührt nach M. Levin von Radioaktinium her, M. Levin.

Werden Bleche von Zn, Pb, Cu, Ag in ammoniakalische und saure Lsgg. von Ac X getaucht, so scheiden diese Metalle aus den sauren Lsgg. — mit Ausnahme von Ag — Ac A ab. Ac B ließ sich in keinem Falle mit Sicherheit nachweisen. Aus ammoniakalischen Lsgg. fällen alle 4 Metalle, auch Ag, Ac A aus. Ac X wird durch Pb aus saurer Lsg. abgeschieden. Aus ammoniakalischer Lsg. scheidet Zn das Ac X in großen Mengen ab. — Filtriert man eine salpeters. Lsg. von Aktinium, die mit Tierkohle gekocht worden ist, so erhält man mit der Kohle geringe Mengen von Ac X und große Mengen von Radioaktinium abgeschieden, M. Levin (*Phys. Zeitschr.* **8**, (1907) 129).

Uebersicht am Schluß der Abhandlung.

Zu S. 46 bis 53. — Abschnitt IX.

Radioaktivität der Atmosphäre, der natürlichen Wässer und des Erdbodens.

Zu S. 46 bis 48. — **A. Die radioaktiven Erscheinungen der Atmosphäre.** — Literatur über die atmosphärische Elektrizität gibt H. Gerdien (*Winkelmann's Handbuch der Physik* (2. Aufl.) IV, I, 687), vgl. ferner: A. Schmauss (*Ann. Phys.* **9**, (1902) 224); K. Lutz (*Dissertation* (1904), *München*); A. Boltzmann (*Wien. Akad. Ber.* **113**, (1904) 1455; *Phys. Zeitschr.* **6**, (1905) 132); H. Brandes (*Dissertation* (1905), *Kiel*); H. Ebert (*Phys. Zeitschr.* **6**, (1905) 641, 825, 828); H. Gerdien (*Phys. Zeitschr.* **6**, (1905) 647); A. Gockel (*Meteorol. Zeitschr.* **22**, (1905) 97); H. Mache u. E. v. Schweidler (*Phys. Zeitschr.* **6**, (1905) 71); H. Schering (*Dissertation* (1904), *Göttingen*); G. C. Simpson (*Phil. Trans.* **205**, (1905) 61); B. Zölss (*Wien. Akad. Ber.* **114**, (1905) 207); H. Benndorf (*Wien. Akad. Ber.* **115**, (1906) 22); V. Conrad (*Phys. Zeitschr.* **8**, (1907) 672); H. Daunderer (*Phys. Zeitschr.* **8**, (1907) 281); J. Königsberger (*Phys. Zeitschr.* **8**, (1907) 33); Kurz (*Dissertation* (1907), *Giessen*).

Zu S. 47, Z. 10 v. o. — Auf einem in freier Luft ausgespannten Draht schlagen sich neben den Zerfallsprodukten des Radiums auch solche des Thoriums nieder, Bumstead (*Phys. Zeitschr.* **5**, (1904) 504); Burbank (*Phys. Zeitschr.* **6**, (1905) 436); G. A. Blanc (*Phil. Mag.* **13**, (1907) 378); A. Gockel (*Phys. Zeitschr.* **8**, (1907) 701): siehe ferner **Radiothorium, S. 1059.**

Zu S. 48, Z. 1 v. o. — JAUFMANN (*Meteorol. Zeitschr.* **24**, (1907) 337) exponierte der Luft auf der Zugspitze einen negativ geladenen Bleidraht; mit wachsender Windgeschwindigkeit nahm die induzierte Aktivität zu, am geringsten war sie bei nördlichen, am größten bei südlichen Winden, die vom Hauptmassiv der Alpen herwehten. Die Radioktivität nahm im allgemeinen mit zunehmender relativer Feuchtigkeit ab, mit zunehmender Temperatur zu. Im Sommer war die Aktivität höher als im Winter. Im Laufe des Tages stieg die Aktivität unter normalen Verhältnissen, während sie nachts bis zum Morgen abnahm. Das Fallen von Niederschlägen war stets von einem Sinken der Radioaktivität begleitet.

Die Ionisation der Atmosphäre scheint über dem nordatlantischen Ozean angenähert von derselben Größenordnung zu sein, wie in Europa oder Nordamerika. Die Emanation des Radium im Meerwasser (siehe S. 1080) und die durchdringende Strahlung der aktiven Materie, die im Meerw. enthalten ist, genügen nicht, um die über dem Ozean beobachtete Ionisation zu erklären, A. S. EVE (*Phys. Zeitschr.* **8**, (1907) 286). Wie A. S. EVE betont, ist die Emanation, die aus Radium auf dem Festland hervorgeht und vom Winde seewärts getragen wird, die einzige bekannte Ursache, durch die sich die über dem Ozean beobachteten Ionisationswirkungen erklären lassen; die beobachtete Ionisation ist größer, als man infolge einer derartigen Ursache erwarten sollte. — Nach C. RUNGE (*Ges. Wiss. Götting.* **1907**, 211) ist auf dem Meere (beobachtet zwischen Hamburg und Algier) eine weitere Quelle der Radioaktivität vorhanden, deren Abklingungskurve, logarithmisch aufgetragen, etwa der Abklingungskurve der durch Radium induzierten Aktivität parallel ist, vorher aber steiler und nachher weniger steil verläuft. Vgl. ferner A. BOLTZMANN (*Phys. Zeitschr.* **6**, (1905) 132).

Zu S. 48, Z. 23 v. o. — *Radioaktivität von Quellgasen.* — Quellgase sind fast überall stärker radioaktiv, als das Quellwasser, mit dem sie gemeinsam aus der Quelle austreten. — Tabelle: HENRICH (*Zeitschr. f. Elektrochem.* **13**, (1907) 395).

	Potentialabfall in Volt pro 1 l in 15 Minuten	i. 10³
Gastein.		
Gas der Grabenbäckerquelle	13 000	564.0
Karlsbad.		
Gas des Muhlbrunnens, vordere Quelle	2 170	94.2
Gas des Sprudels	20	0.9
Wiesbaden.		
Gas des Kochbrunnens	340	16.4
Gas der Adlerquelle	315	15.4
Gas der Schützenhofquelle	747	36.3

i. 10³ sind „Mache-Einheiten". H. MACHE hat vorgeschlagen, stets auf den Potentialabfall umzurechnen, den ein bestimmtes, durch 1 l aktiviertes Luftquantum in 1 Stunde hervorbringt. Dabei ist es nötig, diesen Potentialabfall — nach entsprechenden Korrekturen — auf elektrostatische Einheiten (E. S. E. = i) umzurechnen. Da die so erhaltenen Zahlen unbequem zu übersehen sind, schlug MACHE vor, stets den tausendfachen Betrag hiervon, i. 10³, anzugeben (siehe auch S. 8).

Zu S. 48, Z. 8 v. u. — **B. Radioaktivität natürlicher Wässer, von Wasser- und Oelquellen.** — Ob im W. der Quellen radioaktive Substanz selbst gelöst ist, läßt sich dadurch entscheiden, daß man eine größere Partie Quellwasser durch Auspumpen oder Auskochen von der Emanation befreit und nach längerem Stehen in hermetisch geschlossener Flasche neuerdings auf Emanationsgehalt untersucht, H. MACHE u. ST. MEYER

(*Intern. Kongr. z. Studium der Radiologie, Lüttich* (1905); *Phys. Zeitschr.* 6, (1905) 692).

Zu S. 49, Z. 18 v. o. — Literatur über Radioaktivität natürlicher Wässer: G. A. Blanc (*Brit. Assoc. Cambridge* (1904) 471): Quellen von Aix les Bains. — P. Curie u. Laborde (*Le Radium* 1, (1904) 1): Quellen von Salins Moutiers. — Elster u. Geitel (*Phys. Zeitschr.* 5, (1904): Wiesenbad im Erzgebirge. — A. Sokolow (*J. russ. phys. chem. Ges.* 36, (1904) 143; 37, (1905) 101): Russische Quellen (Pjatigorsk und Kislowalsk). — B. Szilard (*Ber. Ungar. Naturw. Ges. Budapest* 1904/1905): Igmander Bitterwasser. — A. Herrmann u. Pesendorfer (*Phys. Zeitschr.* 6, (1905) 70): Quellen von Karlsbad. — F. Henrich u. G. Bugge (*Zeitschr. f. angew. Chem.* (1905) 1011): Quellen von Wiesbaden. — F. Henrich (*Jahrb. d. nass. Ver. f. Naturk.* (1905) 87; *Monatsh.* 26, (1903) 149; *Chemikerzeit.* (1906) 220): Wiesbadener Quellen. — J. Jaufmann (*Meteorol. Zeitschr.* 22, (1905) 102): Radioaktivität von Grundwässern. — H. Mache (*Bericht über die Untersuchung der Vöslauer Thermen auf Radioaktivität, Vöslau* (1905), 4 S. — R. Schenk (*Jahrb. d. Radioaktivität* 2, (1905) 19): Quellen in der Umgebung von Halle (Dürrenberg). — Waldmann u. Szillard (*Pharm. Post* 38, (1905) 279); G. A. Aschoff (*Zeitschr. f. öffentl. Chem.* 12, (1906) 401): Kreuznacher Thermalwässer. — A. Batelli u. Dechiali (*Accad. dei Lincei Rend.* 15, (1906) 262): Italienische Quellen. — B. B. Boltwood (*Sill. Amer. J.* 20, (1906) 128): Amerikanische Quellen. — F. Dienert u. E. Bouquet (*Compt. rend.* 142, (1906) 449): Französische Quellen. — A. Hauser (*Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 188): Teplitz-Schönauer Thermalwasser. — Hinrichsen u. Sahlbom (*Ber.* 39, (1906) 2607); J. Casares (*Ber.* 39, (1906) 3783): Thermalquellen von Aachen. — K. R. Koch (*Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 806): Mineralquellen Württembergs. — Muñoz de Castillo (*Ann. de la Soc. esp. de Fis. y Quim. Madrid* 4, (1906) 88, 119, 147): Spanische Quellen. — R. Nasini u. M. G. Levi (*Accad. dei Lincei Rend.* 15, (1906) 307): Heilquellen von Fiuggi bei Anticoli. — H. W. Schmidt u. K. Kurz (*Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 209): Quellen im Großherzogtum Hessen und Nachbargebieten. — E. Ebler (*Verh. d. Naturhist.-Med. Ver. zu Heidelberg* 9, (1907) 87): Maxquelle in Bad Dürkheim. — v. Sury (*Mittgg naturf. Ges. Freiberg* (Schweiz) II (1906) 1): Mineralquellen der Schweiz. — G. Vicentini u. R. Alpago (*Accad. dei Lincei Rend.* 15, (1906) 307): Die euganeischen Thermalquellen, Quellen von Albano. — C. Engler u. Sieveking (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 53, (1907) 1): Quellen von Baden-Baden. — F. Henrich (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 20, (1907) 272): Thermalquellen von Wiesbaden. — F. Henrich u. Bugge (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 20, (1907) 49). — A. Schmidt (*Phys. Zeitschr.* 8, (1907) 107): Quellen im Taunus.

Die stärkste radioaktive Quelle ist nach C. Engler (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 53, (1907) 9) die altrömische Therme auf der Insel Ischia: 372 Mache-Einheiten (M.-E.). Die Höchstwerte der Thermen von Gastein sind 149 M.-E. (Engler u. Sieveking), von Baden-Baden: 125 M.-E. (Engler u. Sieveking); Kreuznach: 28 M.-E. (H. W. Schmidt u. K. Kurz); Wiesbaden: 12 M.-E. (F. Henrich u. C. Bugge); Karlsbad: 8.8 M.-E. (Engler u. Sieveking); Homburg: 8.0 M.-E. (Schmidt u. Kurz). — Die Thermen sind im allgemeinen stärker radioaktiv als die kalten Quellen. — Die Radioaktivität von chemisch und physikalisch sich nahe stehenden Quellen ist bedeutenden Schwankungen unterworfen, Engler u. Sieveking. So zeigen die Thermen Gasteins Unterschiede zwischen 20.9 und 149 M.-E., diejenigen von Baden-Baden zwischen 4 und 125 M.-E., diejenigen von Karlsbad zwischen 0.4 bis 30 M.-E. — Ein und dieselbe Quelle zeigt zu verschiedenen Zeiten oft erhebliche Schwankungen, Mache; Engler u. Sieveking; A. Schmidt; F. Henrich. Die Schwankungen bewegen sich stets nur in bestimmten Grenzen: bei der Buttquelle schwanken die Werte zwischen 82 und 126 M.-E. Der niedrigste Wert (182) wurde zur Zeit konstanten Regens, der höchste (126) bei Wasserklemme beobachtet, Engler u. Sieveking. Der Kochbrunnen (Wiesbaden) zeigt wesentliche Schwankungen (Henrich), obgleich seine chemische Zusammensetzung nach R. und H. Fresenius innerhalb eines halben Jahrhunderts keine Veränderung erfahren hat. — A. Schmidt untersuchte zwei kalte Quellen des Taunus; bei der einen nahm die Radioaktivität zu, wenn die Ausflußmenge größer wurde und umgekehrt, bei der anderen wuchs die Radioaktivität des Ws. mit dem Quotienten aus seiner Ausflußmenge mit der Temperatur.

Zu S. 49, Z. 15 v. u. — Eigenschaften der Wasseremanation: R. Schenk (*Dissertation* (1904) *Halle*).

Die im Meerwasser enthaltene Radiummenge is[t] ...ch
A. S. Eve (*Phys. Zeitschr.* 8, (1907) 286) ergaben Pro[ben]

aus der Mitte des Atlantischen Ozeans und eine Probe Seesalz, daß ein Gramm Meerw. etwa 5×10^{-16} g Radium enthält. Das ist $^1/_{500}$ bis $^1/_{2000}$ des Wertes, den STRUTT im Durchschnitt in verschiedenen sedimentären und vulkanischen Gesteinen gefunden hat.

Zu S. 50 bis 53. — **C. Radioaktivität des Erdbodens.** Der Radiumgehalt von Gesteinsproben beträgt durchschnittlich 5×10^{-12} g pro ccm, R. J. STRUTT (*Sill. Am. J.* 22, (1906) 4). — Die Radioaktivität der Laven vom Vesuvausbruch April 1906, bezogen auf die Aktivität des Urans als Einheit, ist höchstens 1×10^{-4}, während sie für Lapilli und Aschen bis auf 7×10^{-4} steigt. Die stärksten Erden von Capri haben die Aktivität 110×10^{-4}, vulkanische Asche von Ischia 12×10^{-4}, Aetnaerden bis 22×10^{-4}, Erden aus der römischen Campagna bis 9×10^{-4}. Ganz allgemein scheinen die Produkte älterer Eruptionen die aktiveren zu sein. Die vulkanischen Produkte sind durchweg radioaktiver als die gewöhnlichen Felsarten, O. SCARPA (*Accad. dei Lincei Rend.* 16, I, (1907) 44); R. NASINI u. M. G. LEVI (*Accad. dei Lincei Rend.* 15, II, (1906) 391). — Die höhere Temperatur im Inneren eines Vulkans ist nicht in Zusammenhang zu bringen mit größerer lokaler Anhäufung radioaktiver Substanz. A. BECKER (*Ann. Phys.* 20, (1906) 634) findet in Uebereinstimmung mit theoretischen Berechnungen (S. 1063), daß man in den tieferen Erdschichten keine größeren oder auch nur gleichgroße Radiummengen als in den obersten Schichten annehmen darf.

Um den Radiumgehalt in radioaktiven Sedimenten zu bestimmen, bringen H. MACHE u. ST. MEYER (*Phys. Zeitschr.* 6, (1905) 695) die zu untersuchende Substanz längere Zeit hindurch in einen abgeschlossenen Raum und messen die in dieser Zeit entwickelte Emanationsmenge durch den Sättigungsstrom. Da nach der Zerfallstheorie Proportionalität zwischen der entwickelten Emanationsmenge und dem Radiumgehalt besteht, so läßt sich auch der Radiumgehalt berechnen. Bedeuten q die Emanationsmenge, welche pro Zeiteinheit von einer radiumhaltigen Substanz entwickelt wird, gemessen durch den Sättigungsstrom und m das Gewicht der Substanz in g, so ist nach MACHE u. MEYER:

Art der Probe		$q/m \cdot 10^{10}$ E. S. E.
Rohes Radiumchlorid	Lösung	2 640 000
Pecherz	„	14 350
Pecherzschlich	grobes Pulver	266
Pecherz	massiv	34.7
Pecherzrückstand	feingemahlen	1 250
Reißacherit	Lösung	289
Reißacherit	Pulver	99
Baryte aus der Riesenquelle bei Dux	Kristalldrusen	5
Baryte aus Karlsbad	kleine Kristalle	1.3
Fango aus Battaglia	gepulvert	0.24
Schlamm aus Baden	„	0.10

A. S. EVE (*Sill. Am. J.* 22, (1906) 4) bestimmt den Radiumgehalt eines Minerals durch die γ-Strahlung. — Siehe auch Vorkommen S. 1060.

Zu S. 51, Z. 3 v. o. — Lies: *Phys. Zeitschr.* 5, (1904) 321, statt *Phys. Zeitschr.* 321, (1904).

Zu S. 52, Z. 9 v. o. — *Quellsedimente.* — G. GEHLHOFF (*Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 590): Quellsedimente von Kreuznach, Aachen, Kissingen, Reichenhall. — G. SEVERIN u. HURMUZESCU (*Ann. sc. de l'université de Jassy* 4, (1906) 85): Sedimente von SLĂNIC. — Weitere Literatur siehe u. Aktivität von Quellen S. 1080.

Radiothorium scheint in den Sedimenten der Thermalquellen sehr verbreitet zu sein, siehe S. 1059. — Radium und Radiothorium sind in den Sedimenten vieler Quellen nachgewiesen; eine Gesetzmäßigkeit in bezug auf die Verteilung beider Elemente im Sinter ist nicht nachgewiesen, Schlamm von Quellen gleicher Herkunft zeigen wechselnde Mengen beider Bestandteile. Die Klosterquelle von Baden-Baden enthält z. B. wenig Radium und viel Radiothorium, bei der Freibadquelle am gleichen Ort ist es umgekehrt, ENGLER u. SIEVEKING (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* **53**, (1906) 25).

Abscheidung von Radiothorium aus den Sedimenten von Bad Kreuznach. — F. GIESEL [s. ELSTER u. GEITEL (*Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 445)] löste die aus dem Baryumsulfatniederschlage gewonnenen, durch NH_3 ausgefällten Oxyde in Salpetersäure und fällte dann die Lsg. mit verd. H_2SO_4 zur Entfernung eines noch vorhandenen Barytgehaltes. Das Filtrat wurde mit Kaliumsulfat versetzt, wodurch ein reichlicher Nd. von Calciumsulfat entstand, in dem auch etwa vorhandenes Thor enthalten sein mußte. Nach Behandlung mit viel W. zur Entfernung des Gipses blieb ein Rückstand, der mit Kaliumkarbonat ausgekocht wurden. Es resultierte eine gelbliche Lsg., die sich auf Zusatz von Wasserstoffperoxyd entfärbte, wobei ein brauner, schwach aktiver Nd. ausfiel. Das Filtrat wurde nach Ansäuern mit HCl durch NH_3 gefällt. Die so gewonnenen stark aktiven Hydroxyde (aus 20 kg Rohmaterial 120 mg) bestanden im wesentlichen aus denen des Eisens und der Thonerde. Nach Entfernung der letzteren durch KOH, blieben 92 mg einer von Thorium, Blei und den Erdalkalimetallen freien Substanz (Aktivität = 60000), welche die charakteristischen Eigenschaften des Radiothors zeigte. — Abscheidung des Radiothoriums aus dem Schlamm von Echaillons und Salins Moutiers: O. ANGELUCCI (*Accad. dei Lincei Rend.* 15, (1906) 497). — Siehe auch S. 1059.

Uebersicht über die sämtlichen zurzeit (1907) bekannten radioaktiven Zerfallsprodukte.

Produkt	Zerfallsperiode (Zeit in der das Element zur Hälfte zerfällt)	Strahlung	Ionisierungsbereich der α-partikel in Luft u. Atmosphärendruck	Physikalische und chemische Kennzeichen
Thorium ↓	—	α	—	
Mesothorium ↓	ca. (<) 7 Jahre	β	—	Aehnelt in chemischer Beziehung dem Thorium X.
Radiothorium ↓	737 Tage	α	3.9 cm	Zur Ammoniakgruppe gehörig.
Thorium X ↓	3.6 Tage	α	5.7	Kann von Thorium wegen seiner Löslichkeit in NH_3 und W., durch Elektrolyse und mit Hilfe von Fumarsäure u. Pyridin getrennt werden; elektrochemisch unedler als Th-A und Th-B.
Thoriumemanation ↓	54 Sekunden	α	5.5	Ein chemisch träges Gas von hohem Molekulargewicht, kondensiert sich aus einem Gasgemisch bei —120°.
Thorium A ↓	10.6 Stunden	β	—	Erscheint als Nd. der Emanation, konzentriert sich in starken elektrischen Feldern auf der Kat[illegible] sta[illegible] — Thorium A [illegible] bei ca. [illegible] flüchtig, [illegible]trochemisch unedler als Thorium B [illegible]
Thorium B ↓	55 Minuten	—	5.0	
Thorium C	wenige Sekund.?	α+β+γ	8.6	

Produkt	Zerfallsperiode (Zeit in der das Element zur Hälfte zerfällt)	Strahlung	Ionisierungsbereich der α-partikel in Luft u. Atmosphärendruck	Physikalische und chemische Kennzeichen
Uran	—	α	ca. 3.4 cm	
Uran X	22 Tage	$\beta+\gamma$	—	Sein Nitrat unl. in Ae., sein Karbonat unl. in Ammoniumkarbonat.
Ionium (rsp. mehrere Zwischensubstanzen mit langen Umwandlungsperioden)	—	$\alpha+\beta$	Kleiner als 3 cm	Folgt den Rkk. des Thoriums.
Radium	2600 Jahre	α	3.5	Chemisch dem Baryum verwandt.
Radiumemanation	3.75 Tage	α	4.33	Chemisch träges Gas von hohem Molekulargewicht. Kondensationstemperatur — 150° C.
Radium A (Rasch zerfallender akt. Nd.)	3 Minuten	α	4.83	Erscheint als Nd. der Emanation; konzentriert sich im elektrischen Felde auf der Kathode, l. in starken Säuren. RaA flüchtig bei etwa 1000° C, RaB flüchtig bei etwa 700° C; RaC flüchtig bei über 1100°, RaC elektrochemisch edler als RaB.
Radium B	26.7 Minuten	β	—	
Radium C	19.5 Minuten	$\alpha+\beta+\gamma$	7.06	
Radium D (Langsam zerfallender Nd.)	11.9 Jahre	—	—	Chemisch dem Blei verwandt; elektrochemisch unedler als Blei. Verflüchtigt sich unterhalb 1000° C. Bildet den primären Bestandteil des Radiobleis.
Radium E_1	6 bis 6.5 Tage	—	—	Verdampft bei Rotglut, unl. in heißer Essigsäure; elektrochemisch unedler als RaE_2.
Radium E_2	4.8 Tage	β	—	Nicht flüchtig bei 1000°. Elektrochemisch unedler als RaF.
Radium F	140 Tage	α	3.86	Gleiche Eigenschaften wie Radiotellur und Polonium. Flüchtig bei ungefähr 1000° C.
Aktinium (Emanium)	—	—	—	Folgt den Rkk. des Lanthans.
Radioaktinium	19.5 Tage	α	4.8 cm	Die chemischen Eigenschaften sind denen der Erdalkalien vergleichbar.
Aktinium X	10.2 Tage	α	6.55	Löslichkeit in NH_3; elektrochemisch unedler als Ac A u. Ac B.
Aktiniumemanation	3.9 Sekunden	α	5.8	Verhält sich wie ein Gas.
Aktinium A	36 Minuten	—	—	Erscheint als Nd. der Emanation; konzentriert sich im elektrischen Felde auf der Kathode, l. in starken Säuren. AcA verflüchtigt sich nicht unter 400° C, elektrochemisch unedler als AcB. AcB: Verflüchtigung beginnt bei ca. 700° C.
Aktinium B	2.15 Minuten	$\alpha+\beta+\gamma$	5.50	
Aktinium C (?)	ca. 12 Tage	—	—	

Richard Lucas.

VANADIN.

Vorkommen. — Zu S. 57, Z. 7. v. o. — *Patronit* ist nach Hewett (*Engin. a Mining J.* **1906**, 385) und Bravo (*Informationes y Memorias of the Society of Engine of Lima, Peru* **8**, 171) ein neues vanadinhaltiges Mineral von Minasragra in Peru. N W. F. Hillebrand (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, (1907) 1019; *C.-B.* **1907**, II, 1012) ist es Vanadinsulfid und enthält: 58.79 % S (4.5 frei), 19.53 V, 0.18 Mo, 2.92 Fe, 1.87 Ni, 3.47 6.88 SiO_2, 1.53 TiO_2, 2.00 $Al_2O_3(P_2O_5)$, 0.20 Fe_2O_3, Spuren MnO und Cr, 0.10 (?) Alkali 1.90 H_2O, 0.38 % O (aus Vanadinsulfat). Durch CS_2 wird dem Erze freier S, durch etwas Vanadinsulfat entzogen.

Zu S. 60, Z. 6 v. o. — Ueber das Vorkommen von V in australischen Gesteinen u Mineralien (Basalt, Eisenerze, Bauxite, Thone, Kohlen): J. C. H. Mingaye (*Jahrb. Min* **1907**, I, 411; *C.-B.* **1907**, II, 626).

Darstellung. — Zu S. 63, Z. 25 v. u. — S. auch Muthmann, We u. Riedelbauch (*Ann.* **355**, (1907) 58; *C.-B.* **1907**, II, 1151).

Zu S. 65, Z. 16 v. o. — Ueber die elektrolytische Darst. von V und Vanad legierungen: Gin (*Elektrochem. Z.* **13**, 119; *C.-B.* **1906**, II, 1172).

Physikalische Eigenschaften. — Zu S. 65, Z. 13 v. u. — Das nach d Methode von Weiss u. Aichel (S. 63) dargestellte V zeigt die Farbe v kohlenstoffreichem, frischem Gußeisen auf frischer Bruchfläche und i sehr haltbar. Broncegelbe bis blaue Anlauffarben, zuweilen langgezoge Prismen. Härte 7.5. Spröd wie Glas. $D._{15}^{20}$ 6.024 bis 6.026. — Sp Wärme 0.1240. Muthmann, Weiss u. Riedelbauch (*Ann.* **355**, (1907) 5 *C.-B.* **1907**, II, 1151).

Chemische Eigenschaften. — Zu S. 66, Z. 10 v. o. — Vanadin in Stück überzieht sich am Gebläse mit einer dünnen Schicht von V_2O_5, ohne verbrennen. Als Pulver oxydiert es sich bei Rotglut zu einem g schmolzenen Gemisch von Oxyden. Verbrennungswärme 3057.2 Kal. Absorbiert bei 1300° 16.10 % H unter B. einer schwarzen pulveri Wasserstoffverb., die an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur abso beständig ist, weder mit sd. W. noch mit sd. HCl reagiert. Beim A rauchen mit konz. H_2SO_4 wird sie oxydiert. Sd. HNO_3 löst das Vanadi hydrid stürmisch auf. — Nimmt bei Rotglut langsam N auf unter B. v Vanadinnitrid V_2N. Muthmann, Weiss u. Riedelbauch (*Ann.* **355**, (1907) 5 *C.-B.* **1907**, II, 1151).

Spektrum der Vanadinverbindungen. — Zu S. 67, Z. 10 v. u. — Ueber d Einfluß eines sehr starken magnetischen Feldes auf das Funkenspektrum des Vanadi J. E. Purvis (*Proc. Cambridge Philos. Soc.* **8**, 325; *C.-B.* **1906**, II, 1479).

Verwendung. — Zu S. 69, Z. 4 v. o. — Ueber V als Stahlbildner: J. KENT SMITH (*J. Soc. Chem. Ind.* **25**, (1906) 261; *C.-B.* **1906**, I, 1634).

Zu S. 70, Z. 28 v. o. — Ueber die Verwendbarkeit von Vanadinkarbid zu Glühfäden: C. R. BÖHM (*Chem. Ztg.* **31**, (1907) 1037; *C.-B.* **1907**, II, 1715).

Zu S. 70, Z. 17 v. u. — Ueber die Verwendung von Vanadinverbb. bei der Darst. organischer Verbb.: FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS u. BRÜNING, *Höchst a. M.* (*D. R.-P.* 172654 (1903); *C.-B.* **1906**, II, 724). — Ueber die Verwendung von V_2O_5 als Oxydationsbeschleuniger bei verschiedenen Oxydationen: NAUMANN, MOSER u. LINDENBAUM (*J. prakt. Chem.* [2] **75**, 146; *C.-B.* **1907**, I, 1024). — Ueber Reduktionen bei Ggw. von Vanadinverbb.: LUTHER u. RUTTER (*Z. anorg. Chem.* **54**, (1907) 1; *C.-B.* **1907**, II, 376); LUTHER (*Z. Elektrochem.* **13**, (1907) 437; *C.-B.* **1907**, II, 663).

Massanalytische Bestimmung. — Zu S. 72, Z. 4 v. o. — Ueber die jodometrische Best. von V_2O_5 in Vanadinerzen: HETT u. GILBERT (*Z. f. öffentl. Chem.* **12**, 265; *C.-B.* **1906**, II, 913).

Trennung des Vanadins. — Zu S. 72, Z. 9 v. u. — *Von Uran:* FINN (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, (1906) 1443; *C.-B.* **1906**, II, 1779).

Bestimmung des V in Stahl, Gusseisen usw. — Zu S. 73, Z. 6 v. o. — W. HEIKE (*St. u. Eisen* **25**, (1905) 1357; *C.-B.* **1906**, I, 283).

Vanadinhydrid. — Zu S. 73, Z. 22 v. o. — V absorbiert bei 1300° 16.10 % H unter B. einer schwarzen pulverigen Wasserstoffverb., die an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur absolut beständig ist, weder mit sd. W. noch mit sd. HCl reagiert. Beim Abrauchen mit konz. H_2SO_4 wird sie oxydiert. Sd. HNO_3 löst sie stürmisch auf. MUTHMANN, WEISS u. RIEDELBAUCH (*Ann.* **355**, (1907) 58; *C.-B.* **1907**, II, 1151). Vgl. auch ROSCOE (S. 62).

Zu S. 73, Z. 21 v. u. — *Synonyma.* — Lies Vanadeoxyd statt Vanadioxyd von WERNER.

Vanadosalze. — Zu S. 74, Z. 16 v. u. — RUTTER (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 230) empfiehlt, bei der elektrolytischen Reduktion der Vanadinlsgg. nicht, wie PICCINI u. MARINO, eine Pt-Elektrode, sondern eine solche von Hg zu verwenden. S. hierzu MARINO (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 49) und RUTTER (*Z. anorg. Chem.* **52**, (1907) 370).

Zu S. 75, Z. 2 v. o. — Ag_2SO_4 gibt auch mit sehr verd. Lsgg. von Vanadosalzen einen Nd. von Ag, besonders wenn man einen Tropfen $CuSO_4$-Lsg. hinzufügt. AgBr wird glatt reduziert. RUTTER (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 230). S. dazu MARINO (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 49) und RUTTER (*Z. anorg. Chem.* **52**, (1907) 368). — Ueber das elektromotorische Verhalten und die Rkk. der Vanadosalze: RUTTER (*Z. anorg. Chem.* **52**, (1907) 370).

Vanadisalze. — Zu S. 76, Z. 22 v. u. — Im Gegensatz zu seiner früheren Angabe (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 230) fand RUTTER (*Z. anorg. Chem.* **52**, (1907) 368), daß $CuSO_4$ auch durch Vanadisalze in saurer Lsg. zu Cu reduziert wird. — Ueber die Darst., das elektromotorische Verhalten und die Rkk. der Vanadisalze: RUTTER (*Z. anorg. Chem.* **52**, (1907) 376).

V_2O_4. *Vanadyloxyd.* b) *Wasserhaltiges.* — Zu S. 77, Z. 22 v. o. — V_2O_4,H_2O. — Man behandelt das dunkelblaue Gemenge von V_2O_5 u V_2O_4, welches man beim Erhitzen von NH_4VO_3 erhält (s. S. 94), m einer gesättigten Lsg. von SO_2 in ausgekochtem W. Nach einigen Tag erhält man eine azurblaue Lsg. und ein hellblaues Pulver von $2V_2O_4,3S$ $10H_2O$ (s. S. 1087). Wenn man die azurblaue Lsg. längere Zeit bis fa zum Sieden erhitzt, so gibt sie SO_2 ab, während sich ein kristallinisch Nd. ausscheidet. Dieser wird nach langsamem Erkalten der Fl. abfiltri und auf porösem Thon getrocknet. — Schön rosafarbenes, kristallinisch Pulver. G. GAIN (*Compt. rend.* **143**, (1906) 823).

	GAIN. Gefunden.	Molek. Verhältnis.
V_2O_4	82.33	1
H_2O	17.66	1.97
V_2O_4,H_2O	99.99	

Zu S. 77, Z. 22 v. o. — Lies $V_2O_4,7H_2O$ statt $V_2O_4,2H_2O$.

Vanadinpentoxyd. — *Darstellung.* — Zu S. 84, Z. 12 v. o. — Ueber die Da von V_2O_5 aus Uranerzen (Carnotit): GIN (*Elektrochem. Z.* **13**, 119; *C.-B.* **1906**, II, 11

Zu S. 85, Z. 10 v. o. — Ueber ein Verfahren zur Darst. von reinem V_2O_5 aus reinen, insbesondere kieselsäurehaltigen Alkalivanadatlsgg.: HERRENSCHMIDT (*D. R.-P.* 173 (1903); *C.-B.* **1906**, II, 927).

Physikalische Eigenschaften. — Zu S. 85, Z. 25 v. o. — Lies: Der Schme bzw. Erstarrungspunkt liegt bei 690° (statt 800°).

Reduktion des Vanadinpentoxyds. — Zu S. 86, Z. 6 v. u. — Durch wird V_2O_5 bei Rotglut zu V_2O_3 reduziert; HCN scheint zu V_2O_3 zu r duzieren. MDIVANI (*Ann. chim. anal. appl.* **12**, 305; *C.-B.* **1907**, II, 131

Zu S. 87, Z. 30 v. u. — Ueber die Reduktion durch nasc. H bzw. Zn, Mg, Zn-Pt us A. C. CHAPMAN u. LAW (*Analyst* **32**, (1907) 250; *C.-B.* **1907**, II, 740).

Zu S. 91, Z. 20 v. o. — Lies 8 H 8.06 statt 8.6.

Kolloidales Vanadinpentoxyd. — Zu S. 91, letzte Zeile. — Ueber das ultramikr skopische Verhalten von kolloidaler V_2O_5-Lsg.: W. BILTZ u. GEIBEL (*Nachr. Ges. Wi Götting.* **1906**, 141; *C.-B.* **1906**, II, 851). — Ueber ein Verfahren zur Peptisation der k agulierten Kolloide des Vanadins: H. KUŽEL (*D. R.-P.* 186980 (1906); *C.-B.* **190** II, 1276).

Pervanadinsäure. — Zu S. 92, Z. 16 v. o. — Ueber das elektrolytische Potential d Vanadinperoxydes: MAZZUCCHELLI u. BARBERO (*Atti dei Linc.* [5] **15**, II, 35; *C.-B.* **190** II, 745).

Pyropervanadinsäure. — Zu S. 92, Z. 27 v. o. — Lies statt „die sie als Salze . . . betrachten": die sie als Salze von verschiedenartigen Pervanadinsäuren z. B. ein hypothetischen Pyropervanadinsäure $H_4V_2O_{11}$, in welcher vier Sauerstoffatome aktiv si ($H_4V_2O_{11} = H_4V_2O_7 + 4\,O$), betrachten.

Vanadinnitride. — Zu S. 92, Z. 18 v. u. — Zwischen I. *Vanadinnitri* und a) VN ist einzuschieben: a') V_2N. — Vanadin nimmt bei Rotgl langsam N auf unter B. von Vanadinnitrid V_2N. — Samtschwarz Pulver. Wird von W., KOH und HCl nicht angegriffen. HNO_3 und H_2S lösen. MUTHMANN, WEISS u. RIEDELBAUCH (*Ann.* **355**, (1907) 58; *C.-B.* **190** II, 1151). — V gibt mit N bei Weißglut augenblicklich das Vanadinnitr

VN, (vgl. Ia, S. 92) das mit W. bei 400° NH_3 und Oxyd gibt. N. WHITEHOUSE (*J. Soc. Chem. Ind.* **26**, 738; *C.-B.* **1907**, II, 1560).

Zu S. 96, Z. 12 v. u. — Vor D. *Ammoniumvanadylvanadate* ist einzuschieben:

C, b) *Ammoniumpyropervanadat.* $(NH_4)_4V_2O_{11}$. — Vgl. S. 92 unter G, b). — Man setzt zu einer Lsg. von NH_4VO_3 in wss. H_2O_2 so lange NH_3, bis die Fl. deutlich danach riecht: die Lsg. färbt sich dabei gelb. Auf Zusatz von A. fällt ein feiner kristallinischer Nd. aus, der abfiltriert und mit A. und Ae. gewaschen wird. — Gelbes kristallinisches Pulver aus rhombischen Prismen bestehend. Das trockene Pulver riecht nicht nach NH_3, wohl aber die wss. Lsg. desselben. In trockenem Zustande einige Stunden haltbar, zersetzt sich aber dann unter Verlust von O. Bei der Einw. von konz. H_2SO_4 entsteht ozonisierter O, bei der Einw. verd. H_2SO_4 H_2O_2. Die wss. Lsg. gibt mit $BaCl_2$ und $AgNO_3$ unl. Ndd. MELIKOFF u. PISSARJEWSKI (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 405).

Konstitutionsformel:

```
            ONH4
             | /O
NH4O—O—V<  |
             | \O
             O
             | /O
NH4O—O—V<  |
             | \O
            ONH4
```

	Berechnet für $(NH_4)_4V_2O_{11}$	MELIKOFF u. PISSARJEWSKI. Gefunden.
Aktiver O	18.3	18.63 bis 18.8
NH_3	19.43	19.5 „ 19.8
V_2O_5	52.0	52.18 „ 52.35

Zu S. 101. — Vor IV b) ist einzuschieben:

a') *Vanadylsulfit.* $2V_2O_4,3SO_2,10H_2O$. — Wenn man den beim Erhitzen von NH_4VO_3 bei Luftabschluß erhaltenen Rückstand von V_2O_3 und V_2O_4 mit einer gesättigten Lsg. von SO_2 in ausgekochtem W. behandelt, so erhält man nach einigen Tagen eine azurblaue Fl. und ein lichtblaues Pulver. Letzteres besteht aus sehr dünnen, seidenglänzenden Nadeln von $2V_2O_4$, $3SO_2,10H_2O$. G. GAIN (*Compt. rend.* **143**, (1906) 823).

	GAIN. Gefunden.	Molek. Verhältnis.
V_2O_4	47.05	1
SO_2	28.15	1.5
H_2O	24.79	4.9
$2V_2O_4,3SO_2,10H_2O$	99.99	

Vanadisulfat. — Zu S. 103, Z. 7 v. o. — Hinter B. *Vanadiverbindungen* ist einzuschieben:

a') $V_2O_3,3SO_3$ *bzw.* $V_2(SO_4)_3$. — Bildet sich bei vorsichtigem Erhitzen von Vanadisulfat-Schwefelsäure (s. unten.) Zur Darst. löst man $V_2(SO_4)_3,H_2SO_4,12H_2O$ in wenig W. und erhitzt nach Zusatz von H_2SO_4 im CO_2-Strom langsam auf 180°. Bei dieser Temperatur ist die Farbe des entstandenen pulverigen Nd. rein gelb geworden. Er wird durch poröses Porzellan filtriert und, nachdem er möglichst schnell mit W., A. und Ae. gewaschen worden ist, im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet. — Mikrokristallinisches Pulver, das in W., A., Ae. und starker H_2SO_4 unl., in HCl mit gelbbrauner Farbe l. ist. In sd. verd. H_2SO_4 löst es sich allmählich mit

grüner Farbe. Beim Erhitzen an der Luft zersetzt es sich unter B. von V_2O_5. — Ber. 26.6 % V, 73.4 % SO_4; gef. 26.8 und 26.4 % V, 73.8 % SO_4. — A. STÄHLER u. H. WIRTHWEIN (*Ber.* **38**, (1905) 3978).

Zu S. 103, Z. 28 v. o. — Lies A. BÜLTEMANN statt BULTMANN.

Zu S. 103, Z. 18 v. u. — Hinter der Analyse ist einzuschieben:

a b) $V_2O_3,4SO_3,13H_2O$ *bzw.* $V_2(SO_4)_3.H_2SO_4,12H_2O$. *Vanadisulfat-Schwefelsäure.* — Bildet sich 1. wenn man $VCl_3,6H_2O$ mit H_2SO_4 im Vakuum mehrmals zur Kristallisation einengt und dann zur Entfernung der überschüssigen H_2SO_4 mit Eisessig schüttelt. — 2. bequemer bei der elektrolytischen Reduktion des blauen Vanadylsulfates (vgl. die Darst. von $V_2O_3,4SO_3,9H_2O$ nach BRIERLEY). — Mit Eisessig und Ae. gewaschen und im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet, grünes, stark seideglänzendes Kristallmehl, das in Eisessig, A., Ae. und 60 %iger H_2SO_4 unl. ist. In W. und HCl löst es sich allmählich mit grüner Farbe auf. Bei vorsichtigem Erhitzen treten zunächst H_2O und H_2SO_4 aus unter B. von gelbem $V_2(SO_4)_3$ (s. oben); bei höherer Temperatur bildet sich V_2O_5. — Ist analog zusammengesetzt wie die einfachste Chromisulfatschwefelsäure von RÉCOURA, von der es sich nur durch den Kristallwassergehalt unterscheidet, und bildet wie diese und Titanschwefelsäure Salze: $(NH_4)_2SO_4,V_2(SO_4)_3,12H_2O$ und $Rb_2SO_4,V_2(SO_4)_3,12H_2O$. — Ber. 14.58 % V, 54.52 % SO_4, 30.67 % H_2O; gef. 14.80 u. 14.3 % V, 54.70 % SO_4, 29.50 % H_2O. — A. STÄHLER u. H. WIRTHWEIN (*Ber.* **38**, (1905) 3978).

Zu S. 103, Z. 17 v. u. — Vor b) ist einzuschieben:

b) *Vanadiammoniumsulfat.* $V_2(SO_4)_3,(NH_4)_2SO_4,12H_2O$ *bzw.* $V(NH_4)(SO_4)_2,6H_2O$. — Ein Mol. $V_2(SO_4)_3,H_2SO_4,12H_2O$ (s. oben) wird mit 2 Mol. $(NH_4)_2SO_4$ in W. gelöst und bei Luftabschluß eingekocht. — Prachtvoll meergrüne Kristalle, die auf Pt-Schwamm abfiltriert und mit W., A. und Ae. gewaschen werden. Besteht aus in W. und H_2SO_4 unl., in HCl l. mkr. Körnchen. Wird beim Kochen mit konz. H_2SO_4 zersetzt in $(NH_4)_2SO_4$ und gelbes $V_2(SO_4)_3$. An der Luft lange Zeit unverändert haltbar. — Ber. 13.86 % V, 52.00 % SO_4, 4.89 % NH_4, 29.25 % H_2O; gef. 13.40 u. 14.20 % V, 52.20 u. 52.9 % SO_4, 5.10 u. 5.04 % NH_4, 29.25 % H_2O. — STÄHLER u. WIRTHWEIN (*Ber.* **38**, (1905) 3980).

Saure Vanadylsulfate. Zu S. 107, Z. 27 v. o. — Vor α) $2VOSO_4,H_2SO_4,{}^1/_2H_2O$ ist einzuschieben. — αα) $2V_2O_4,5SO_3,18H_2O$. — Man dampft die blaue Lsg., die man bei der Behandlung des Glührückstandes von NH_4VO_3 (s. S. 1086) mit SO_2 erhält, mit einigen Tropfen H_2SO_4 ein, bis weiße H_2SO_4-Nebel auftreten und überläßt sie dann im Vakuum der Kristallisation. — Sehr schöne azurblaue Kristalle. G. GAIN (*Compt. rend.* **143**, (1906) 1154).

	GAIN. Gefunden.	Molek. Verhältnis.
V_2O_4	31	1
SO_3	37.53	2.5
H_2O	31.46	9
$2V_2O_4,5SO_3,18H_2O$	99.99	

Zu S. 108, Z. 25 v. o. — Vor ε) ist einzuschieben:

δ') $V_2O_4,3SO_3,10H_2O$. — Man löst das Vanadylsulfit $2V_2O_4,3SO_2,10H_2O$ (s. S. 1087) in W. bei Ggw. von H_2SO_4, verdampft die Fl. bei gelinder Wärme bis zur Sirupkonsistenz und überläßt sie dann im Vakuum der Kristallisation. — Reichliche, schöne, türkisblaue Kristalle. GAIN (*Compt. rend.* **143**, (1906) 1154).

	Gain. Gefunden.	Molek. Verhältnis.
V_2O_4	27.91	1
SO_3	40.59	3
H_2O	31.48	10
$V_2O_4,3SO_3,10H_2O$	99.98	

Zu S. 108, Z. 10 v. u. — Ueber C, 3. *Mischsalze des Vanadylsulfates* ist einzuschieben:

ζ) $2V_2O_4,7SO_3,20H_2O$. — Wie δ'), aber mit einem großen Ueberschuß von H_2SO_4 dargestellt. — Grünblaue Kristalle. Gain.

	Gain. Gefunden.	Molek. Verhältnis.
V_2O_4	26.25	1
SO_3	44.43	3.5
H_2O	29.31	10
$2V_2O_4,7SO_3,20H_2O$	99.99	

η) $2V_2O_4,9SO_3,22H_2O$ *und* $V_2O_4,5SO_3,12H_2O$. — Werden erhalten, wenn man das rosafarbene Vanadyloxydhydrat (s. S. 1086) unter Zusatz von wenig bzw. viel H_2SO_4 in W. löst. Die azurblauen, klaren Lsgg. werden bis zur Sirupkonsistenz eingedampft und dann nach dem Erkalten im Vakuum zur Kristallisation stehen gelassen. — Hellblaue, kristallinische, sehr zerfließliche Pulver. G. Gain (*Compt. rend.* **143**, (1906) 1154).

	Gain. Gefunden.	Molek. Verhältnis.		Gain. Gefunden.	Molek. Verhältnis.
V_2O_4	22.91	1	V_2O_4	20.81	1
SO_3	49.87	4.5	SO_3	51.07	5
H_2O	27.21	10.9	H_2O	28.11	12
$2V_2O_4,9SO_3,22H_2O$	99.99		$V_2O_4,5SO_3,12H_2O$	99.99	

Zu S. 111, Z. 22 v. o. — Versetzt man h. farblose Lsgg. von Alkalivanadaten mit überschüssiger H_2SeO_3-Lsg., so färbt sich die Fl. intensiv gelbrot. Dabei entsteht meistens zuerst ein orangefarbener Nd., der sich bei weiterem Zusatz von H_2SeO_3 oder von W. wieder völlig löst. Beim Erkalten bzw. beim Verdunsten der h. gelbroten Lsgg. scheiden sich orangefarbene kristallinische Ndd. aus, die optisch vollkommen einheitlich sind, und V_2O_5, SeO_2, Alkali und W. enthalten. Sie werden als orangefarbene Vanadinselenite bezeichnet und lassen sich, ebenso wie die roten und gelben Alkalivanadinselenite (s. S. 111) als Verbb. von sauren Vanadaten mit SeO_2 bzw. H_2SeO_3 betrachten. Prandtl u. Lustig (*Z. anorg. Chem.* **53**, (1907) 393).

Zu S. 111, Z. 20 v. u. — Lies B. statt C.

Zu S. 112, Z. 2 v. o. — Setzt man zur Lsg. des roten Ammoniumvanadiumselenites $AgNO_3$-Lsg. im Ueberschuß hinzu, so fällt ein flockiger gelbbrauner bis brauner Nd. aus, der nicht einheitlich ist. Bei Zusatz von wenig $AgNO_3$ löst sich der anfangs entstehende Nd. langsam wieder auf und aus der tief dunkelroten fast undurchsichtigen Lsg. kristallisieren beim Verdunsten Ammoniumvanadiumselenite aus, in denen ein Teil des NH_4 durch Ag ersetzt ist. Prandtl u. Lustig (*Z. anorg. Chem.* **53**, (1907) 402).

Zu S. 116, Z. 17 v. o. — Lies Baker statt Bahr.

Zu S. 122, Z. 11 v. u. — Ueber IV. *Vanadinsulfochlorid* ist einzuschieben:

IIIa. $(NH_4)_2VCl_5$. — Wegen der Existenz dieser Verb. vgl. S. 152 bei Rb_2VCl_5,H_2O.

Zu S. 126, Z. 22 v. o. — Bei B. *Vanadylvanadiumphosphate* ist zuzufügen: Ausführliche Untersuchungen von HOWALDT (*Dissert. Bern* 1903) und MEISEL (*Dissert. Bern* 1904) haben ergeben, daß die als Phosphorvanadylvanadate beschriebenen Körper III, α), S. 127, β) und γ), S. 128, II, α) und β), S. 148, keine einheitlichen chem. Verbb. sind. Sie sind vielmehr isomorphe Mischungen von Vanadaten mit Phosphaten, in denen der Vanadylrest die Rolle einer Basis spielt und starke Basen wie K_2O oder $(NH_4)_2O$ teilweise vertritt.

Zu S. 127, Z. 4 v. u. — Vgl. die obige Bemerkung zu S. 126, Z. 22 v. o.

Kaliumvanadinselenite. — Zu S. 143, Z. 5 v. u. ist einzuschieben:

γ) *Orangefarbene Kaliumvanadinselenite.* — Bildung s. Nachtrag, S. 1089. — Sind schwerer l. als die entsprechenden Na-Verbb. und fallen deshalb gewöhnlich schon beim Erkalten der gelbroten Lsgg. aus, die man auf Zusatz von überschüssiger H_2SeO_3-Lsg. zu KVO_3 erhält.

αα) $3K_2O,5V_2O_5,16SeO_2,40H_2O$ *bzw.* $(3K_2O,5V_2O_5),16SeO_2,40H_2O$ (vgl. S. 1089). — 5 g V_2O_5 werden in KOH gelöst und mit einer Lsg. von 30 g SeO_2 in 60 ccm W. in der Hitze versetzt. Der ausfallende Nd. wird auf Thon an der Luft getrocknet. PRANDTL u. LUSTIG (*Z. anorg. Chem.* 53, (1907) 409).

			PRANDTL u. LUSTIG.	
$3K_2O$	282.9	7.66	7.46	7.53
$5V_2O_5$	912.0	24.68	24.88	24.74
$16SeO_2$	1779.2	48.16	48.31	48.40
$40H_2O$	720.61	19.50		
$3K_2O,5V_2O_5,16SeO_2,40H_2O$	3694.71	100.00		

ββ) $4K_2O,6V_2O_5,21SeO_2,37H_2O$ *bzw.* $2(2K_2O,3V_2O_5),21SeO_2,37H_2O$. — 5 g V_2O_5 werden in KOH gelöst und mit 40 g SeO_2 versetzt. PRANDTL u. LUSTIG.

			PRANDTL u. LUSTIG.	
$4K_2O$	377.2	8.43	8.42	8.53
$6V_2O_5$	1094.4	24.47	24.37	24.41
$21SeO_2$	2335.2	52.20	52.14	52.27
$37H_2O$	666.56	14.90		
$2(2K_2O,3V_2O_5),21SeO_2,37H_2O$	4473.36	100.00		

γγ) $2K_2O,3V_2O_5,12SeO_2,12H_2O$ *bzw.* $(2K_2O,3V_2O_5),12H_2SeO_3$. — 5 g V_2O_5 werden in KOH gelöst und mit 50 g SeO_2 versetzt. PRANDTL u. LUSTIG.

			PRANDTL u. LUSTIG.	
$2K_2O$	188.6	8.25	7.96	8.10
$3V_2O_5$	547.2	23.93	24.01	24.25
$12SeO_2$	1334.4	58.36	58.60	58.38
$12H_2O$	216.18	9.46		
$(2K_2O,3V_2O_5),12H_2SeO_3$	2286.38	100.00		

δδ) $5K_2O,10V_2O_5,26SeO_2,43H_2O$ *bzw.* $5(K_2O,2V_2O_5)26SeO_2,43H_2O$. — Eine Lsg. von 5 g V_2O_5 in KOH wird mit einer Lsg. von 50 g SeO_2 in 100 ccm W. und dann mit 2 ccm Eisessig versetzt. Aus der h. filtrierten, dunkelroten Fl. scheidet sich beim Erkalten ein orangegelber kristallinischer Nd. aus, der auf Thon getrocknet wird. — Verliert bei 100° 37 Mol. H_2O (ber. 11.18 %; gef. 11.05 %). P[illegible] LUSTIG.

			Prandtl u. Lustig.	
$5K_2O$	471.5	7.91	8.19	8.31
$10V_2O_5$	1824	30.60	30.62	30.49
$26SeO_2$	2891.2	48.50	48.30	48.29
$43H_2O$	774.65	12.99		
$5(K_2O,2V_2O_5),26SeO_2,43H_2O$	5961.35	100.00		

Zu S. 148, Z. 15 v. o. — Für die Kaliumvanadylvanadiumphosphate gilt das im Nachtrage, S. 1090, Bemerkte.

Zu S. 151, Z. 24 v. u. — Vor b) Rubidiumvanadisulfat ist einzuschieben:

a') $Rb_2SO_4,V_2(SO_4)_3,12H_2O$ *bzw.* $RbV(SO_4)_2,6H_2O$. — Darst. und Eigenschaften analog dem NH_4-Salz. — Ber. 11.72 % V, 43.98 % SO_4, 19.55 % Rb, 24.75 % H_2O; gef. 11.20 u. 11.4 % V, 44.20 u. 43.9 % SO_4, 18.90 u. 19.4 % Rb, 24.90 % H_2O. A. Stähler u. H. Wirthwein (*Ber.* **38**, (1905) 3980).

Auf S. 155 ist vor Vanadin und Natrium einzuschieben:

C. *Lithiumvanadiumselenit*, $4Li_2O,6V_2O_5,5SeO_2,30H_2O$ *bzw.* $2(2Li_2O,3V_2O_5),5SeO_2,30H_2O$ (*Rote Verbindung*). — Darst. aus 15 g V_2O_5 und 15 g SeO_2 analog der des NH_4-Salzes (s. S. 111). Die essigsaure Lsg. scheidet erst bei fast völligem Eindunsten Kristalle aus, die noch dreimal umkristallisiert werden. Sehr ll. Verliert im Vakuum über H_2SO_4 22 Mol. H_2O (ber. 17.14 %; gef. 16.80 %), bei 100° 26 Mol. H_2O (ber. 20.27 %; gef. 20.02 u. 19.82 %). Prandtl u. Lustig.

			Prandtl u. Lustig.	
$4Li_2O$	120.24	5.20	5.67	
$6V_2O_5$	1094.4	47.36	46.95	47.13
$5SeO_2$	556.0	24.06	23.90	23.95
$30H_2O$	540.46	23.38		
$2(2Li_2O,3V_2O_5),5SeO_2,30H_2O$	2311.10	100.00		

Ein gelbes Lithiumvanadiumselenit konnte nicht isoliert werden. Prandtl u. Lustig.

Natriumorthovanadat. $Na_3VO_4,12H_2O$. — Zu S. 156, Z. 26 v. u. — Verbindet sich in mehreren Verhältnissen mit Na_2SnO_3 zu gut kristallisierten Verbb. Prandtl u. Rosenthal (*Ber.* **40**, (1907) 2125).

Zu S. 159, Z. 14 v. o. — Vor h) ist einzuschieben: g') $3Na_2O,5V_2O_5,22H_2O$ ($^5/_3$-*fach saures Natriumvanadat*). — Wurde beim Verdunsten einer mit Essigsäure angesäuerten Lsg. von $NaVO_3$ und Na_2SeO_3 erhalten. — Große orangerote Kristalle. Prandtl u. Lustig (*Z. anorg. Chem.* **53**, (1907) 404). Vgl. v. Rex (*Inaug.-Dissert. Bern* **1901**).

			Prandtl u. Lustig.
$3Na_2O$	186.30	12.46	12.15
$5V_2O_5$	912.0	61.02	61.01
$22H_2O$	396.33	26.52	
$3Na_2O,5V_2O_5,22H_2O$	1494.63	100.00	

Zu S. 164, oben. — Vor K. ist einzuschieben: J.J. *Natriumvanadiumselenite.* — Vgl. Nachtrag, S. 1089. — a) $4Na_2O,6V_2O_5,5SeO_2,20H_2O$. (*Rote Verbindung.*) — Darst. aus 25 g vanadinseleniger Säure analog der des NH_4-Salzes (s. S. 111). Um es von beigemengtem saurem Natriumvanadat zu befreien, muß man das Salz wiederholt umkristallisieren. — Sehr ll.

Verliert bei 105° 11.47, bei 140° 13.26 % H_2O. Die wss. Lsg. zer- sich allmählich unter Ausscheidung von Natriumtrivanadat $Na_2O,3V_2O_5$. PRANDTL u. LUSTIG (*Z. anorg. Chem.* 53, (1907) 403).

			PRANDTL u. LUSTIG.	
$4Na_2O$	248.4	11.00	13.01	13.07
$6V_2O_5$	1094.4	48.44	48.56	48.67
$5SeO_2$	556.0	24.61	23.44	23.46
$20H_2O$	360.30	15.95		
$4Na_2O,6V_2O_5,5SeO_2,20H_2O$	2259.10	100.00		

Ein gelbes Natriumvanadiumselenit konnte nicht isoliert werden. PRANDTL u. L[illegible]

b) *Orangefarbene Natriumvanadiumselenite.* — Bildung s. Nachtrag, S. [illegible] — α) $2Na_2O,7V_2O_5,10SeO_2,5H_2O$, 8aq. — 5 g V_2O_5 werden in NaOH ge- löst und mit einer Lsg. von 50 g SeO_2 versetzt. Aus der intensiv r[illegible] gelben Fl. scheidet sich erst nach einigen Tagen ein orangefarb[illegible] flockiger Nd. ab, der auf Thon an der Luft getrocknet wird. — Verl[illegible] bei 100° 8 Mol. H_2O. PRANDTL u. LUSTIG (*Z. anorg. Chem.* 53, (1907) 4[illegible]

			PRANDTL u. LUSTIG.	
$2Na_2O$	124.2	4.52	4.70	4.67
$7V_2O_5$	1276.8	46.48	46.90	46.90
$10SeO_2$	1112	40.47	40.16	40.08
$5H_2O$	90.08	3.28		
8aq	144.12	5.25	5.04	
$2Na_2O,7V_2O_5,10SeO_2,13H_2O$	2747.20	100.00		

β) $2Na_2O,7V_2O_5,12SeO_2,45H_2O$. — 5 g V_2O_5 werden in NaOH gelöst und mit einer Lsg. von 30 g SeO_2 versetzt. Der beim Verdunsten der Lsg. erhaltene Nd. wird auf Thon getrocknet. — Verliert bei 100 bis 130° 40 Mol. H_2O. (Ber. 20.32 %; gef. 20.62 %). PRANDTL u. LUSTIG.

			PRANDTL u. LUSTIG.	
$2Na_2O$	124.2	3.50	3.45	3.55
$7V_2O_5$	1276.8	36.01	36.33	36.45
$12SeO_2$	1334.4	37.63	37.20	37.02
$45H_2O$	819.684	22.86		
$2Na_2O,7V_2O_5,12SeO_2,45H_2O$	3546.08	100.00		

γ) $2Na_2O,7V_2O_5,12SeO_2,90H_2O$. — 5 g V_2O_5 in NaOH gelöst und mit 40 g SeO_2 versetzt. Verliert bei 100° 85 Mol. H_2O. (Ber. 35.15 %; gef. 34.63 %). PRANDTL u. LUSTIG.

			PRANDTL u. LUSTIG.	
$2Na_2O$	124.2	2.85	3.01	2.99
$7V_2O_5$	1276.8	29.30	29.16	29.13
$12SeO_2$	1334.4	30.63	31.13	30.98
$90H_2O$	1621.37	37.22		
$2Na_2O,7V_2O_5,12SeO_2,90H_2O$	4356.77	100.00		

Zu S. 197.

Bei κ) ist hinzuzufügen: Ein Heptahydrat bildet sich bei der Umkristallisation von μ' (s. S. 1093) als gelblich kristallinisches Pulver, ein Dekahydrat bei dem Versuche, die Verb. μ') nach: $3[(NH_4)_2O,V_2O_5] + 3(NH_4)_2O,7MoO_3,4H_2O + 3MoO_3$ zu synthetisieren. ISENBURG (*Dissertation, Bern* 1901, 30, 31).

		ISENBURG.			ISENBURG.
$3(NH_4)_2O$	11.42	11.72	$3(NH_4)_2O$	10.99	11.33
$2V_2O_5$	26.71	26.54	$2V_2O_5$	25.69	25.65
$5MoO_3$	52.65	52.60	$5MoO_3$	50.64	49.89
$7H_2O$	9.22		$10H_2O$		
$3(NH_4)_2O,2V_2O_5,5MoO_3,7H_2O$	100.00		$3(NH_4)_2O,2V_2O_5,5M$[illegible]		

Ueber λ) ist einzuschieben:

κ') $5(NH_4)_2O,3V_2O_5,8MoO_3,14H_2O$. — Schwach gelb gefärbte, rhombische, in W. schwerl. Kristalle. Die Lsg. ist zunächst fast farblos, wird aber beim Kochen gelbstichig. Von STAMM (*Dissertation, Bern* **1905**, 11) bei der Darst. der Verb. $6(NH_4)_2O,P_2O_5,4V_2O_5,14MoO_3,xH_2O$ nach dem Verfahren von TOGGENBURG (Vgl. S. 207 unter ε) und S. 1097) aus der Mutterlauge isoliert.

			STAMM.	
$5(NH_4)_2O$	260	11.74	11.95	11.92
$3V_2O_5$	547.2	24.7	24.65	24.42
$8MoO_3$	1152	51.96	51.95	52.04
$14H_2O$	252.2	11.60		
$5(NH_4)_2O,3V_2O_5,8MoO_3,14H_2O$	2211.4	100.00		

Bei μ) ist hinzuzufügen: Bei Darst. von μ') (s. unten) bilden sich im dritten bis fünften Anschuß Gemenge, die beim Umkristallisieren aus W. ein Pentahydrat von gleichen Eigenschaften wie das Hexahydrat ergaben. ISENBURG (*Dissertation, Bern* **1901**, 37).

		ISENBURG.
$2(NH_4)_2O$	12.00	12.86
V_2O_5	23.10	22.58
$3MoO_3$	53.23	53.42
$5H_2O$	11.67	
$2(NH_4)_2O,V_2O_5,3MoO_3,5H_2O$	100.00	

Ueber ν) ist einzuschieben:

μ') $8(NH_4)_2O,4V_2O_5,13MoO_3,21H_2O$. — 234 g NH_4VO_3 (2 Mol.) werden in vier Liter h. W. gelöst und 1236 g (1 Mol.) feingepulvertes $3(NH_4)_2O,7MoO_3,4H_2O$ allmählich eingetragen, wobei sich die Lsg. zunächst rot, dann orangerot, schließlich gelb färbt. Bei freiwilliger Verdunstung bilden sich in den beiden ersten Anschüssen kleine, derbe, schwach gelbliche in Gruppen angeordnete Kristalle der Verb., die abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und zwischen Filtrierpapier gepreßt werden. — In W. mit gelber Farbe l., die beim Kochen intensiv rot wird. — Die wss. Lsg. wird bei Zusatz von Säuren rot und gibt mit $BaCl_2$ einen weißen, amorphen Nd. und eine gelbliche Lsg., aus welcher eine Verb., die $7BaO,3V_2O_5,18MoO_3,36H_2O$ (s. S. 202) zu sein scheint, auskristallisiert. — Die Verb. μ') gibt beim Umkristallisieren $3(NH_4)_2O,2V_2O_5,5MoO_3,7H_2O$ und saures Molybdat. Sie läßt sich nicht synthetisieren (vgl. S. 1092). ISENBURG (*Dissertation, Bern* **1901**, 24).

			ISENBURG.	
$8(NH_4)_2O$	416.0	12.26	12.39	12.52
$4V_2O_5$	729.6	21.50	21.49	21.41
$13MoO_3$	1869.4	55.10	55.08	55.08
$21H_2O$	378.0	11.14		
$8(NH_4)_2O,4V_2O_5,13MoO_3,21H_2O$	3393.0	100.00		

Zu S. 198.

Ueber o) ist einzuschieben:

ξ') $3(NH_4)_2O,V_2O_5,6MoO_3,7H_2O$. — 145 g NH_4VO_3 wurden in $2^1/_2$ L. W. gelöst und 765 g $3(NH_4)_2O,7MoO_3,4H_2O$ langsam hinzugegeben, und die rote Lösung zur Trocknis verdampft, wobei NH_3 entwich. Der Rückstand wurde wieder in W. gelöst, das Eindampfen wiederholt und abermals so verfahren. Die möglichst konz., intensiv rote Lsg. ergab beim Abkühlen zuerst einen Kristallbrei der nicht ganz reinen Verb. $2(NH_4)_2O,V_2O_5,4MoO_3,6H_2O$, sodann als zweiten Anschuß schwach gelbliche, fast weiße derbe Kristalle der Verb. ξ'). Sie entspricht vollständig der Kaliumverb. ε) auf S. 200 und kann als Ammoniumparamolybdat, $3(NH_4)_2O,7MoO_3$, betrachtet

werden, in welchem $1MoO_3$ durch $1V_2O_5$ vertreten ist. ISENBURG (*Di-ssertation*, *Bern* 1901).

		ISENBURG.
$3(NH_4)_2O$	11.75	11.35
V_2O_5	13.74	13.84
$6MoO_3$	65.02	65.05
$7H_2O$	9.49	
$3(NH_4)_2O,V_2O_5,6MoO_3,7H_2O$	100.00	

Zu S. 204. — Bei C. *Ammoniumoxalovanadinmolybdate* ist **vor a)** einzuschieben:

a α) $2(NH_4)_2O,V_2O_5,2C_2O_3,2MoO_3,3H_2O$. — Aus 1 Mol. des **Oxalomolybdates** $(NH_4)_2O,2C_2O_3,2MoO_3,H_2O$ und 2 Mol. NH_4VO_3 in **wss.** Lsg. durch langsame Kristallisation in zwei Anschüssen als **hellgelbe** kl... Kristalle neben der Verb. b, β). Ist als einfachstes Oxalovanadinmolybdat, als Kondensationsprod. der Komponenten: $NH_4.O.MoO_2.O.COO.COO.V(OH)(=O)—ONH_4$, $2H_2O$ anzusehen. — SCHOTT (*Dissertation*, *Bern* 1904, 42).

			SCHOTT. I	II
$2(NH_4)_2O$	104.0	13.46	12.87	13.08
V_2O_5	182.4	23.62	23.67	23.09
$2C_2O_3$	144.0	18.64	18.58	18.12
$2MoO_3$	288.0	37.29	37.09	38.08
$3H_2O$	54.0	6.99		
$2(NH_4)_2O,V_2O_5,2C_2O_3,2MoO_3,3H_2O$	772.4	100.00		

I) erster, II) zweiter Anschuß.

Zu S. 205. — Vor b) ist einzuschalten:

a') $5(NH_4)_2O,2V_2O_5,4C_2O_3,10MoO_3,15H_2O$. — 1. Entsteht bei der Darstellung von a, α) neben diesem. Kleine dunkelgelbe Kristalle, die aber nicht ganz rein zu erhalten sind. — 2. Bildet sich ebenfalls bei Einw. von 1 Mol. $(NH_4)_2O,C_2O_3,2MoO_3,H_2O$, und 4 Mol. NH_4VO_3 aufeinander. SCHOTT (*Dissertation*, *Bern* 1904, 42).

			SCHOTT.		a)
$5(NH_4)_2O$	260.0	9.90	9.96	10.02	10.37
$2V_2O_5$	364.8	13.90	13.91	13.98	13.64
$4C_2O_3$	288.0	10.98	10.16	10.17	9.87
$10MoO_3$	1440.0	54.89	55.74	55.50	53.99
$15H_2O$	270.0	10.33			
$5(NH_4)_2O,2V_2O_5,4C_2O_3,10MoO_3,15H_2O$	2622.0	100.00			

a) war nach 2) erhalten.

Auf S. 205 ist vor „D. *Phosphorvanadinmolybdate*" einzuschieben:

d) $3K_2O,V_2O_5,2C_2O_3,6MoO_3,7H_2O$. — 1. Aus der mit 4 g V_2O_5 gekochten wss. Lsg. von 25 g K_2O,MoO_3,C_2O_3,H_2O. — 2. Aus der sd. Lsg. von 16 g des Oxalovanadates $3K_2O,V_2O_5,4C_2O_3,6H_2O$ (s. S. 149) in 300 ccm W. durch Absättigen mit MoO_3. — 3. Saures Kaliumvanadat wird mit der zur Ueberführung desselben in normales Salz berechneten Menge K_2CO_3 behandelt, und die so erhaltene Lsg. mit der berechneten Menge $H_2C_2O_4$, darauf wird mit MoO_3 gekocht. Scheidet sich hierbei das gelbe, schwerlösliche Kaliumsalz aus, so setzt man immer wieder sd. W. hinzu, um dasselbe in Lsg. zu bringen und fährt ... mit der Behandlung mit MoO_3 fort. Tritt ... ...mehr ein, so filtriert man



siedend heiß und läßt das Filtrat erkalten. — 4. Aus der entsprechenden Ammoniumverb. (s. S. 204, C,a) durch Umsetzen mit KCl. — Aus den, wenn nach 1) und 2) dargestellt, etwas reduzierten Lsgg. in gelben rhomboedrischen Kristallen, die, durch wiederholtes Umkristallisieren gereinigt werden, nach 4) hellgelber kristallinischer Nd. — In viel W. mit gelber Farbe löslich. Die konz. Lsg. gibt mit NH_4Cl eine der Kaliumverb. gleichende isomorphe Mischung $3R_2O,V_2O_5,2C_2O_3,6MoO_3,7H_2O$, in welcher $K_2O:(NH_4)_2O$ ≒ 2 : 3. SCHOTT (*Dissertation*, *Bern* **1904**, 20).

			SCHOTT.					
			Nach 1)	Nach 2)	Nach 3)	Nach 4)		5)
$3K_2O$	282.9	17.69	17.26	17.43	17.60	16.90	16.83	17.22
V_2O_5	182.4	11.41	11.33	11.30	11.45	11.13	11.20	11.09
$2C_2O_3$	144.0	9.00	8.65	8.63	8.54	8.39	8.39	8.62
$6MoO_3$	864.0	54.02	54.56	54.02	52.69	54.33	54.19	53.94
$7H_2O$	126.0	7.88						
$3K_2O,V_2O_5,2C_2O_3,6MoO_3,7H_2O$	1599.3	100.00						

5) war das nach 3) erhaltene Prod. dreimal umkristallisiert; die nach 4) dargestellten Präparate enthielten 0.61 bzw. 0.63 % $(NH_4)_2O$.

e) $3Na_2O,V_2O_5,2C_2O_3,6MoO_3,24H_2O$. — Saures Natriumvanadat von der Zus. $3Na_2O,V_2O_5,28H_2O$ wird durch Kochen mit der ber. Menge Na_2CO_3 in normales Vanadat verwandelt, sodann die berechnete Menge $H_2C_2O_4$ hinzugefügt und nun mit MoO_3 abgesättigt. Aus der grün gefärbten Lsg. fiel bei sehr starker Konz. beim Reiben mit dem Glasstabe ein kristallinischer grüner Brei aus, der vor der Pumpe abgesaugt, mit sehr wenig k. W. gedeckt und auf Thon an der Luft getrocknet wurde. Durch Umkristallisation zu reinigen. SCHOTT (*Dissertation*, *Bern* **1902**, 33).

			SCHOTT.
$3Na_2O$	186.2	10.30	10.99
V_2O_5	182.4	10.08	10.15
$2C_2O_3$	144.0	7.96	7.90
$6MoO_3$	864.0	47.77	47.15
$24H_2O$	432.0	23.89	
$3Na_2O,V_2O_5,2C_2O_3,6MoO_3,24H_2O$	1808.6	100.00	

f) $3BaO,V_2O_5,2C_2O_3,6MoO_3,17H_2O$. — Kocht man andauernd ein Gemenge von 2 Mol. BaC_2O_4, 1 Mol. BaV_2O_6 und 6 Mol. MoO_3 mit siedendem W. aus, vereinigt die gelben Auszüge und verdunstet, so erhält man die Verb. in Gestalt gelber Kristalle. — Durch Umsetzung von $3K_2O,V_2O_5,2C_2O_3,6MoO_3,7H_2O$ mit $BaCl_2$ entsteht dieselbe Verb., aber nicht rein. SCHOTT (*Dissertation*, *Bern* **1904**, 37).

			SCHOTT.
3BaO	460.2	23.52	23.44
V_2O_5	182.4	9.32	9.49
$2C_2O_3$	144.0	7.36	7.10
$6MoO_3$	864.0	44.16	43.85
$17H_2O$	306.0	15.64	
$3BaO,V_2O_5,2C_2O_3,6MoO_3,17H_2O$	1956.6	100.00	

Zu S. 206. — Vor a) *Ammoniumvanadinmolybdate* ist einzuschieben:

Untersuchungen von STAMM (*Dissertation*, *Bern* **1905**) haben folgendes ergeben: Der Körper $6(NH_4)_2O,P_2O_5,4V_2O_5,14MoO_3,28H_2O$ (vgl. S. 207 unter ε)) gibt beim Umkristallisieren aus wss. Lsg. $6(NH_4)_2O,P_2O_5,5V_2O_5,13MoO_3,29H_2O$ (S. 1098, ε") und $6(NH_4)_2O,P_2O_5,4V_2O_5,12MoO_3,24H_2O$ (S. 1096, α"). Der erstere ist aus Wasser unzersetzt umkristallisierbar und gibt mit KCl: $5K_2O,(NH_4)_2O,P_2O_5,5V_2O_5,13MoO_3,25H_2O$ (S. 1102, β"), mit $BaCl_2$: 4BaO, $2(NH_4)_2O,P_2O_5,5_2O_5,13MoO_3,46H_2O$ (S. 1103, β") und aus der Mutterlauge $3BaO,3(NH_4)_2O,P_2O_5,4V_2O_5,14MoO_3,39H_2O$ (S. 1103, β'). Mit 10 und 20 Mol. NH_3 bildet sich: $8(NH_4)_2O,P_2O_5,5V_2O_5,13MoO_3,26H_2O$.

Der Körper $6(NH_4)_2O,P_2O_5,4V_2O_5,14MoO_3,28H_2O$ gibt mit KCl zu nächst $5K_2O,(NH_4)_2O,P_2O_5,5V_2O_5,13MoO_3,29H_2O$ und aus der Mutterlaug die dem Ausgangsprod. entsprechende Verb. $(NH_4)_2O,P_2O_5,4V_2O_5,14MoO$ $31H_2O$. Mit $BaCl_2$ entsteht zunächst $4BaO,3(NH_4)_2O,P_2O_5,5V_2O_5,13MoO$ $40H_2O$ und aus der Mutterlauge ebenfalls wieder ein dem Ausgangspro entsprechender Körper $3BaO,3(NH_4)_2O,P_2O_5,4V_2O_5,14MoO_3,40H_2O$. — Bei de Umsetzung mit 10 und 20 Mol. NH_3 wird $8(NH_4)_2O,P_2O_5,5V_2O_5,13MoO_3,30H_2$ erhalten. Dieser Körper ergibt beim Umkristallisieren aus wss. Lsg $7(NH_4)_2O,P_2O_5,6V_2O_5,12MoO_3,33H_2O$ und $6(NH_4)_2O,P_2O_5,5V_2O_5,13MoO_3,28H_2$

Bei dem Versuch, den Körper $6(NH_4)_2O,P_2O_5,5V_2O_5,13MoO_3$ au MoO_3, NH_4VO_3, H_3PO_4 und NH_3 synthetisch darzustellen, wurde die Verb $5(NH_4)_2O,P_2O_5,5V_2O_5,13MoO_3,35H_2O$ erhalten. Diese gab mit einem Mo NH_3 behandelt: $6(NH_4)_2O,P_2O_5,6V_2O_5,12MoO_3,xH_2O$. — Bei einem zweite Versuch gelang es mittels Phosphormolybdänsäure, H_3PO_4, NH_4VO_3 un NH_3, $6(NH_4)_2O,P_2O_5,5V_2O_5,13MoO_3,32H_2O$ synthetisch zu erhalten.

Lahrmann (*Dissertation, Bern* **1904**) hat die Verbindung $5(NH_4)_2O,P_2O_5$ $3V_2O_5,15MoO_3,39H_2O$, (Vgl. γ) auf S. 207) im großen dargestellt un Spaltungsprodd. und Abkömmlinge näher untersucht. — Schulz (*Disser tation, Bern* **1905**) hat die Einw. von Phosphormolybdänsäure auf Vanadat und Phosphorvanadinsäure auf Molybdate erforscht und Hinsen (*Dissertation Bern* **1904**) hat die Umsetzung zwischen den weißen Phosphormolybdate und Vanadaten zum Gegenstand von Untersuchungen gemacht.

Auf S. 206 ist vor a β) einzuschieben:

a') $5(NH)_4)_2O,P_2O_5,4V_2O_5,12MoO_3,39H_3O$. — Entsteht bei der ver suchten Synthese von a"). — Tiefrubinrote Oktaeder, D.[24] 2.8272. In k W. l. D.[18] der Lsg.: 1.0932. Gehalt in 1 ccm 0.2624 der wasserhaltige Verb. Lahrmann (*Dissertation, Bern* **1904**).

			Lahrmann.	
$5(NH_4)_2O$	260	7.29	7.19	7.25
P_2O_5	142	3.98	3.97	3.95
$4V_2O_5$	729.6	20.54	20.74	20.81
$12MoO_3$	1728	48.48	48.35	48.29
$39H_2O$	720	19.71		
$5(NH_4)_2O,P_2O_5,4V_2O_5,12MoO_3,39H_2O$	3579.6	100.00		

a") $6(NH_4)_2O,P_2O_5,4V_2O_5,12MoO_3,24H_2O$. — 1. Bildung vgl. den Zusatz zu γ) auf S. 1097. — Feinkristallinischer, orangefarbener Nd. — D.[24] 2.9073 — In k. W. fast unl.; beim Erhitzen mit viel W. entsteht eine tiefdunkelrot gefärbte Lsg., aus welcher die Verb. nicht wieder auskristallisiert. Läßt sich nicht nach $4[(NH_4)_2O,V_2O_5] + 2H_3PO_4 + 12MoO_3 + 4NH_3$ synthetisieren, da aus der tiefdunkelroten Lsg. a') kristallisiert. Lahrmann. — 2. Vgl. bei ε") S. 1098). — Kleine hellrote Kristalle. Stamm (*Dissertation Bern* **1905**, S. 14).

			Lahrmann. Mit 4 Mol. NH_3.		Lahrmann. Mit 2 Mol. NH_3.		Stamm.	
$6(NH_4)_2O$	312	9.33	9.44	9.64	9.48	9.42	9.16	9.1
P_2O_5	142	4.24	4.17	4.13	4.20	4.16	3.80	3.8
$4V_2O_5$	729.6	21.82	22.22	21.90	21.95	22.04	21.96	22.0
$12MoO_3$	1728	51.64	51.50	51.34	51.48	51.55	52.23	52.2
$24H_2O$	432	12.92						
$6(NH_4)_2O,P_2O_5,4V_2O_5,12MoO_3,24H_2O$	3343.6	99.95						

a"') $6(NH_4)_2O,P_2O_5,7V_2O_5,9MoO_3$ *mit* 28, 33 *bzw.* 37 *Mol.* H_2O. — In ein sd. Lsg. von 259.38 gr $3(NH_4)_2O,P_2O_5,5MoO_3,7H_2O$ in 200 ccm W. werde allmählich 80 gr festes NH_4VO_3 eingetragen und die erhaltene tiefdunkel rote Lsg. fraktioniert kristallisiert. Es scheidet sich zuerst NH_4VO_3, so

dann die Verb. a'''), schließlich ein Gemenge aus. — 2. In gleicher Weise unter Anwendung von saurem Ammoniumvanadat erhalten. — Dunkelrote Oktaeder, unverändert umkristallisierbar. Die wss. Lsg. gibt mit KCl die Verb. a α) S. 1101, mit $BaCl_2$ α α) S. 1103 und mit NH_3 ϑ') S. 1103. — HINSEN (*Dissertation*, *Bern* **1904**).

Nach 1), erster Anschuß, und nach 2).			HINSEN.	
$6(NH_4)_2O$	312.0	8.62	8.54	8.65
P_2O_5	142.0	3.92	3.90	3.99
$7V_2O_5$	1276.8	35.26	34.81	34.94
$9MoO_3$	1296.0	38.50	35.83	35.98
$33H_2O$	954.0	16.40		
$6(NH_4)_2O,P_2O_5,7V_2O_5,9MoO_3,33H_2O$	3620.8	99.99		

Nach 1) zweiter Anschuß.			HINSEN.	
$6(NH_4)_2O$	312.0	8.84	8.90	9.03
P_2O_5	142.0	4.02	4.03	4.07
$7V_2O_5$	1276.8	36.16	35.97	35.88
$9MoO_3$	1296.0	36.70	36.50	36.60
$28H_2O$	504.0	14.27		
$6(NH_4)_2O,P_2O_5,7V_2O_5,9MoO_3,28H_2O$	3530.8	99.99		

Nach 2) umkristallisiert.			HINSEN.	
$6(NH_4)_2O$	312.0	8.45	8.66	8.69
P_2O_5	142.0	3.84	3.81	
$7V_2O_5$	1276.8	34.57	34.31	
$9MoO_3$	1296.0	35.10	35.25	35.35
$37H_2O$	666.0	18.03		
$6(NH_4)_2O,P_2O_5,7V_2O_5,9MoO_3,37H_2O$	3692.8	99.99		

Zu S. 207 γ) ist hinzuzufügen:

Als in einer Synthese ein Kilo der Verb. dargestellt wurde, zeigten die erhaltenen fünf Fraktionen jedesmal die Zus. der Verb., ein Beweis für die Beständigkeit des Gesamtkomplexes. — Die Verb. verliert über konz. H_2SO_4 nach zwei Monaten 35 Mol. H_2O, den Rest von 4 Mol. auch nicht nach 10 Monaten. — Wird 1 Mol der Verb. in kaltgesättigter wss. Lsg. mit 2 oder 4 Mol. NH_3 versetzt, so entsteht die Verb. α'', S. 1096, aus der Mutterlauge die Verb. δ), S. 207, in Gestalt braunroter Kristalle mit 32 Mol. H_2O. — Die stark verd. wss. Lsg. gibt mit NH_3 keine Fällung, sondern die Verb. ε), S. 207. LAHRMANN (*Dissertation*, *Bern* **1904**). — Bildet sich auch mit 20 Mol. H_2O, wenn in eine sd. Mischung von Vanadiumphosphat, P_2O_5,V_2O_5,xH_2O, und W. so lange $3(NH_4)_2O,7MoO_3,4H_2O$ eingetragen wird, bis eine klare rote Lsg. entsteht und dieselbe über H_2SO_4 verdunstet wird. (Auf 5 g des ersteren sind 13 g des Molybdates erforderlich.) SCHULZ (*Dissertation*, *Bern* **1905**).

			SCHULZ.	
$5(NH_4)_2O$	260	7.49	7.45	7.47
P_2O_5	142	4.09	4.00	
$3V_2O_5$	547.2	15.77	15.88	15.88
$15MoO_3$	2160	62.40	62.40	61.44
$20H_2O$	360	10.37		
$5(NH_4)_2O,P_2O_5,3V_2O_5,15MoO_3,20H_2O$	3469.2	100.12	100.00	

Zu S. 207, Z. 3 v. u. zu ε) $6(NH_4)_2O,P_2O_5,4V_2O_5,14MoO_3,15H_2O$. — Bei der Darst. der Verb. $6(NH_4)_2O,P_2O_5,4V_2O_5,14MoO_3$ im großen nach dem von TOGGENBURG angegebenen Verfahren erhielt STAMM (*Dissertation*, *Bern* **1905**, S. 10) als ersten Anschuß 350 g der Verb. mit 28 Mol. H_2O, sodann einen Anschuß mit 15 Mol. H_2O, schließlich das Vanadinmolybdat $5(NH_4)_2O,3V_2O_5,8MoO_3,14H_2O$ (vgl. S. 1093) und Gemenge von Phosphorvanadaten. — Wird eine wss. Lsg. von $6(NH_4)_2O,P_2O_5,4V_2O_5,14MoO_3$ andauernd ge-

kocht, so gehen quantitativ 2 Mol. NH_3 fort und es tritt B. von Vanadinmolybdaten ei STAMM (*a. a. O.*, S. 45).

		STAMM.	
$6(NH_4)_2O$	8.99	9.1	8.92
P_2O_5	4.09	3.98	3.94
$4V_2O_5$	21.02	21.42	21.18
$14MoO_3$	58.12	58.00	58.12
$15H_2O$	7.78		
$6(NH_4)_2O,P_2O_5,4V_2O_5,14MoO_3 15H_2O$	100.00		

Auf S. 208 ist vor ζ) einzuschieben:

ε') $8(NH_4)_2O,P_2O_5,4V_2O_5,14MoO_3,24H_2O$. — 50 ccm der gesättigten wä Lsg. der Verb. γ) S. 207, werden mit 350 ccm W. versetzt und 6 Mol. NH allmählich unter starkem Umrühren eingetropft. Die erhaltene hellrot Lsg. wird auf $^2/_3$ ihres Vol. auf dem W.-Bade eingedampft und über P_2O zur Kristallisation gebracht. — Große, schwarzrote oktaedrische Kristall D.[24] 3.012. Mit k. W. tritt Zers. unter Ausscheidung eines gelben Pulver und teilweise Lsg. ein. Beim Erwärmen erfolgt vollständige Lsg. D. derselben: 1.1274; 1 ccm enthält 0.2267 g der Verb. — Läßt sich nich nach $4[(NH_4)_2O,V_2O_5] + 2H_3PO_4 + 3(NH_4)_2O,7MoO_3,4H_2O + 7MoO_3 + 2NH$ synthetisieren. LAHRMANN (*Dissertation, Bern* 1904).

				LAHRMANN.
$8(NH_4)_2O$	416	11.13	11.10	11.08
P_2O_5	142	3.80	3.83	3.77
$4V_2O_5$	729.6	19.53	19.68	19.74
$14MoO_3$	2016	53.96	53.88	53.95
$24H_2O$	450	11.56		
$8(NH_4)_2O,P_2O_5,4V_2O_5,14MoO_3,24H_2O$	3753.6	99.98		

ε'') $6(NH_4)_2O,P_2O_5,5V_2O_5,13MoO_3,29H_2O$. — 300 g der Verb. $6(NH_4)_2O$, $P_2O_5,4V_2O_5,14MoO_3,28H_2O$ (vgl. S. 207, ε) wurden in 1 L. W. auf de siedenden Wasserbade gelöst und die Lsg. langsam eingedampft, wobei zu erst in drei Anschüssen ε'') entsteht (Ausbeute etwa 250 g), sodann au der Mutterlauge die Verb. α'', S. 1096, worauf sich Ammoniumphospho vanadate, $3(NH_4)_2O,7MoO_3,4H_2O$ und andere Zersetzungsprodd. ausscheide — Tiefrote Kristalle, (Analyse a) unzersetzt (bis auf den Wassergehal umkristallisierbar (Analyse b). — Die bei 18° ges. Lsg. hat D. 1.079 1 ccm derselben enthält 0.2533 g Salz. Gibt mit KCl die Verb. β''), S. 110 mit $BaCl_2$ die Körper β') und β'') S. 1103 und mit NH_3 ε'''), S. 1099. Lä sich nicht nach $5[(NH_4)_2O,V_2O_5] + (NH_4)_2O + 2H_3PO_4 + 13MoO_3$, auch nic aus der Verb. $5(NH_4)_2O,P_2O_5,5V_2O_5,13MoO_3,35H_2O$ (s. o.) und 2 Mol. NH wohl aber nach $48NH_3 + 120[(NH_4)_2O,V_2O_5] + 22H_3PO_4 + 13(P_2O_5,24MoO$ synthetisch erhalten, zu welchem Zweck die Phosphormolybdänsäure m NH_4VO_3 erwärmt wird, bis der größte Teil des letzteren in Lsg. gegange ist, sodann NH_3 und H_3PO_4 hinzugefügt und bis zur vollst. Lsg. erwärm wird. Bildet so dargestellt rubinrote Kristalle mit 32 Mol. H_2O Analyse c STAMM (*Dissertation, Bern* 1905, 13).

	a)	STAMM.	
$6(NH_4)_2O$	8.40	8.41	8.38
P_2O_5	3.77	3.78	3.76
$5V_2O_5$	24.04	23.98	24.10
$13MoO_3$	49.85	49.88	49.82
$29H_2O$	13.94		
$6(NH_4)_2O,P_2O_5,5V_2O_5,13MoO_3,29H_2O$	100.00		

	b)	STAMM.
$6(NH_4)_2O$	8.11	8.29
P_2O_5	3.69	3.76
$5V_2O_5$	23.70	23.58
$13MoO_3$	48.60	48.30
$34H_2O$	15.90	
$6(NH_4)_2O,P_2O_5,5V_2O_5,13MO_3,34H_2O$	100.00	

	c)	Stamm.	
$6(NH_4)_2O$	8.20	8.14	8.27
P_2O_5	3.63	3.60	3.63
$5V_2O_5$	24.07	24.14	24.00
$13MoO_3$	48.90	48.90	48.98
$32H_2O$	15.20		
$6(NH_4)_2O,P_2O_5,5V_2O_5,13MoO_3,32H_2O$	100.00		

ε‴) $8(NH_4)_2O,P_2O_5,5V_2O_5,13MoO_3$ mit 26 bis 33 Mol. H_2O. — 1. 500 ccm einer 10 %igen Lsg. der Verb. ε″) werden mit 5.3 ccm NH_3, D. 0.9517, versetzt (auf 1 Mol. von ε″ 10 Mol. NH_3) und das sofort ausfallende gelbe Pulver (Ausbeute etwa 20 g) abgesaugt und auf Thon an der Luft getrocknet. Die Mutterlauge ergibt wieder ε‴. — 2. Man arbeitet wie bei 1., wendet aber 20 Mol. NH_3 an. — 3. 500 ccm einer 15 %igen wss. Lsg. der Verb. $6(NH_4)_2O,P_2O_5,4V_2O_5,14MoO_3,28H_2O$, S. 207, werden mit 10 bzw. 20 Mol. NH_3, D. 0.954, tropfenweise unter heftigem Umrühren versetzt, der sofort ausfallende braungelbe, kristallinische Nd. abgesaugt und auf Thon an der Luft getrocknet. – Gibt beim Umkristallisieren aus Wasser: $7(NH_4)_2O,P_2O_5,6V_2O_5,12MoO_3,33H_2O$ (s. unten bei ζ′) und die Verb. $6(NH_4)_2O,P_2O_5,4V_2O_5,14MoO_3,28H_2O$ zurück. Stamm (*Dissertation, Bern* **1905**, 24, 33).

Nach 1)			Stamm.	
$8(NH_4)_2O$	416.0	10.87	10.80	10.66
P_2O_5	142.0	3.71	3.69	3.63
$5V_2O_5$	912.0	23.82	24.61	24.65
$13MoO_3$	1872.0	48.90	48.20	48.24
$26H_2O$	468.4	12.70		
$8(NH_4)_2O,P_2O_5,5V_2O_5,13MoO_3,26H_2O$	3810.4	100.00		

Nach 2)			Stamm.	
$8(NH_4)_2O$	416.0	10.57	10.65	10.61
P_2O_5	142.0	3.61	3.61	3.69
$5V_2O_5$	912.0	23.12	23.35	23.40
$13MoO_3$	1872.0	47.55	47.33	42.24
$33H_2O$	594.5	15.15		
$8(NH_4)_2O,P_2O_5,5V_2O_5,13MoO_3,33H_2O$	2936.5	100.00		

Nach 3) mit 10 Mol. NH_3.			Stamm.	
$8(NH_4)_2O$	416.0	10.66	10.26	10.20
P_2O_5	142.0	3.64	3.61	3.59
$5V_2O_5$	912.0	23.40	24.04	24.17
$13MoO_3$	1872.0	48.00	47.9	48.01
$31H_2O$	558.0	14.30		
$8(NH_4)_2O,P_2O_5,5V_2O_5,13MoO_3,31H_2O$	3900	100.00		

Nach 3) mit 20 Mol. NH_3.		Stamm.	
$8(NH_4)_2O$	416.0	10.46	10.54
P_2O_5	142.0	3.54	3.59
$5V_2O_5$	912.0	23.59	23.65
$13MoO_3$	1872.0	48.2	48.33
$30H_2O$	540.4		
$5(HH_4)_2O,P_2O_5,5V_2O_5,13MoO_3,30H_2O$	3882.4		

Auf S. 209 ist vor η) einzuschieben:

ζ′) $7(NH_4)_2O,P_2O_5,6V_2O_5,12MoO_3,33H_2O$. — Entsteht wenn man 35 g der Verb. $8(NH_4)_2O,P_2O_5,5V_2O_5,13MoO_3,30H_2O$ (vgl. oben bei ε‴) in möglichst wenig W. löst, kurz eindampft und über H_2SO_4 kristallisieren läßt als erster Anschuß in großen braunroten Kristallen. Stamm (*a. a. O.* S. 36).

			Stamm.	
$7(NH_4)_2O$	364.0	9.27	8.86	8.96
P_2O_5	142.0	3.62	3.64	3.67
$6V_2O_5$,	1094.4	27.90	27.87	27.73
$12MoO_3$	1728.0	44.05	43.70	43.91
$33H_2O$	594.5	15.16		
$7(NH_4)_2O,P_2O_5,6V_2O_5,12MoO_3,33H_2O$	3922.9	100.00		

Auf S. 209 ist vor ϑ) einzuschieben:

η') $6(NH_4)_2O,P_2O_5,7V_2O_5,11MoO_3$ *mit* 34 *bzw.* 43 *Mol.* H_2O. — 100 g $3(NH_4)_2O,7MoO_3,4H_2O$ (1 Mol.) werden in wss. Lsg. mit 104 g $(NH_4)_2O,V_2O_5,P_2O_5,3H_2O$ (3 Mol.) in festem Zustande allmählich versetzt und die dunkelrote Lsg. einige Zeit gekocht, wobei etwas NH_3 entweicht. Gut ausgebildete braunrote Oktaeder. HINSEN (*Dissertation, Bern* 1904).

I. Anschuß.			Hinsen.	
$6(NH_4)_2O$	312.0	7.63	7.61	7.62
P_2O_5	142.0	3.47	3.43	3.44
$7V_2O_5$	1276.8	31.23	31.29	31.40
$11MoO_3$	1584.0	38.74	38.80	38.89
$43H_2O$	774.0	18.93		
$6(NH_4)_2O,P_2O_5,7V_2O_5,11MoO_3,43H_2O$	4088.8	100.00		

II. Anschuß.			Hinsen.
$6(NH_4)_2O$	312.0	7.95	8.02
P_2O_5	142.0	3.62	3.69
$7V_2O_5$	1276.8	32.50	32.41
$11MoO_3$	1584.0	40.34	40.22
$34H_2O$	612.0	15.59	
$6(NH_4)_2O,P_2O_5,7V_2O_5,11MoO_3,34H_2O$	3926.8	100.00	

Auf S. 210 ist vor ι) einzuschieben:

ϑ') $8(NH_4)_2O,P_2O_5,7V_2O_5,11MoO_3,30H_2O$. — Man löst 20 g der Verb. $6(NH_4)_2O,P_2O_5,7V_2O_5,9MoO_3,34H_2O$ (vgl. S. 1096) in 20 ccm W. und setzt 4 Mol. NH_3 (20 %ige Lsg.) hinzu. Der sofort ausfallende hellrote Nd. wird abgesaugt und auf Thon an der Luft getrocknet. HINSEN (*Dissertation, Bern* 1904).

			Hinsen.	
$8(NH_4)_2O$	412.0	10.51	10.36	10.33
P_2O_5	142.0	3.59	3.60	3.65
$7V_2O_5$	1276.8	32.25	32.36	32.29
$11MoO_3$	1584.0	40.01	39.90	39.85
$30H_2O$	540.0	13.64		
$8(NH_4)_2O,P_2O_5,7V_2O_5,11MoO_3,30H_2O$	3958.8	100.00		

Auf S. 210 ist vor μ) einzuschieben:

λ') $6(NH_4)_2O,P_2O_5,3V_2O_5,18MoO_3,40H_2O$. — Eine wss. Lsg. von 264 g Phosphormolybdänsäure, $P_2O_5,24MoO_3,55H_2O$, wird auf dem sd. Wasserbade allmählich mit 48 g NH_4VO_3 versetzt und die entstehende dunkelrote Lsg., welche keine Neigung zur Kristallisation zeigt, mit einer k. ges. Lsg. von NH_4Cl versetzt, wobei λ') als roter kristallinischer Nd. ausfällt. SCHULZ (*Dissertation, Bern* 1905).

			Schulz.
$6(NH_4)_2O$	312	7.23	7.25
P_2O_5	142	3.29	3.24
$3V_2O_5$	547.2	12.68	12.94
$18MoO_3$	2592	60.09	60.72
$40H_2O$	720	16.69	
$6(NH_4)_2O,P_2O_5,3V_2O_5,18MoO_3,40H_2O$	4313.2	99.98	

λ'') $7(NH_4)_2O,P_2O_5,3V_2O_5,18MoO_3,31H_2O$. — Darstellung wie bei λ'), nur läßt man beide Komponenten zunächst in Lsg. aufeinander einwirken. Roter, kristallinischer Nd., etwas heller als λ'). Läßt sich aus Wasser bis auf den Wassergehalt unzersetzt umkristallisieren. Gibt mit KCl die Verb. ε, S. 1102, mit $BaCl_2$ die 1104; NH_3 zersetzt unter teilweiser Fällung; läßt sich nicht PO_4 + $6NH_4VO_3$ + $(NH_4)_2O,7MoO_3,4H_2O$ + $11MoO_3$ synthe

			Schulz.
$7(NH_4)_2O$	364	8.65	8.60
P_2O_5	142	3.37	3.41
$3V_2O_5$	547.2	13.02	13.00
$18MoO_3$	2592	61.66	61.67
$31H_2O$	558	13.27	
$7(NH_4)_2O,P_2O_5,3V_2O_5,18MoO_3,31H_2O$	4203.2	99.97	

Auf S. 211 ist hinter: b) „*Kaliumphosphorvanadinmolybdate*" einzuschieben:

$\alpha\alpha$) $7K_2O,P_2O_5,7V_2O_5,9MoO_3,25H_2O$. — Man läßt 10 Mol. K_2O,V_2O_5 und 4 Mol. $3K_2O,P_2O_5,5MoO_3,4H_2O$ in wss. Lsg. aufeinander einwirken und dampft die erhaltene dunkelrote Lsg. zur Kristallisation. Rote rhombische Blättchen; geben mit k. W. eine dunkelrote Lsg., aus welcher sich die Verb. wieder ausscheidet. Hinsen.

			Hinsen.	
$7K_2O$	658.0	17.21	17.20	17.27
P_2O_5	142.0	3.71	3.81	3.79
$7V_2O_5$	1276.8	33.40	33.31	33.40
$9MoO_3$	1296.0	33.90	33.80	33.65
$25H_2O$	450.0	11.78		
$7K_2O,P_2O_5,7V_2O_5,9MoO_3,25H_2O$	3822.8	100.00		

Auf S. 212 ist vor c) „*Kaliumammoniumphosphorvanadinmolybdate*" einzuschieben:

γ) $5K_2O,P_2O_5,2V_2O_5,20MoO_3,53H_2O$. — Ein Mol. $P_2O_5,24MoO_3,55H_2O$ (132 g) wird mit 3 Mol. K_2O,V_2O_5 (30 g) bei Siedehitze behandelt und die gebildete hellrote Lsg. über H_2SO_4 kristallisiert. Hellrote Kristalle, deren Lsg. mit NH_4Cl die Verb. ζ), S. 1103, mit $BaCl_2$ die Verb. e), S. 1104 ergibt. Schulz.

			Schulz.	
$5K_2O$	470	9.77	9.73	9.78
P_2O_5	142	2.93	3.00	2.85
$2V_2O_5$	364 8	7.58	7.54	7.74
$20MoO_3$	2880	59.86	59.53	58.85
$53H_2O$	954	19.85		
$5K_2O,P_2O_5,2V_2O_5,20MoO_3,53H_2O$	4810.8	99.99		

Auf S. 212 ist bei c) „*Kaliumammoniumphosphorvanadinmolybdate*" einzuschieben:

Vor β): α') $6,3K_2O,0.7(NH_4)_2O,P_2O_5.7V_2O_5,9MoO_3,29H_2O$. — Aus einer Lsg. von 20 g der Verb. $6(NH_4)_2O,P_2O_5,7V_2O_5,9MoO_3,33H_2O$ (vgl. 1096) und dem gleichen Vol. einer k. ges. Lsg. von KCl als sich sofort abscheidender hellroter kristallinischer Nd. Hinsen.

			Hinsen.	
$6.3K_2O$	592.2	15.32	15.28	15.20
$0.7(NH_4)_2O$	36.4	0.94	0.94	0.92
P_2O_5	142.0	3.67	3.64	3.70
$7V_2O_5$	1276.8	33.03	33.21	33.12
$9MoO_3$	1296.0	33.53	33.55	33.57
$29H_2O$	522.0	13.51		
$6.3K_2O,0.7(NH_4)_2O,P_2O_5,7V_2O_5,9MoO_3,29H_2O$	3865.4	100.00		

Vor γ): β) $5K_2O,(NH_4)_2O,P_2O_5,4V_2O_5,14MO_3,31H_2O$. — Beim Verdampfen der Mutterlauge der Darst. von β" nach 2) entsteht ein gelblichweißes Zersetzungsprod. und aus dem Filtrate desselben hellrote glänzende Kristalle dieser Verb. Stamm (*a. a. O.*, S. 29).

		Stamm.	Stamm.
$5K_2O$	11.87	11.50	
$(NH_4)_2O$	1.31	1.12	1.13
P_2O_5	3.67	3.68	3.60
$4V_2O_5$	18.42	18.70	18.84
$14MoO_3$	50.73	50.85	51.00
$31H_2O$	14.00		
$5K_2O,(NH_4)_2O,P_2O_5,4V_2O_5,14MoO_3,31H_2O$	100.00		

β") $5K_2O,(NH_4)_2O,P_2O_5,5V_2O_5,13MoO_3$ *mit* 25, 29 *oder* 30 *Mol.* H_2O. — 1. 300 ccm einer 10%igen Lsg. der Verb. ε", S. 1098 werden mit überschüssiger kaltgesättigter Lsg. von KCl versetzt, der sofort ausfallende braungelbe, mikrokristallinische Nd. rasch abgesaugt, mit k. W. bis zum Verschwinden der Cl-Rk. gewaschen und auf Thon an der Luft getrocknet. In k. W. wl., in w. W. leichter l. Versucht man ihn in der über dem Nd. stehenden Fl. zu lösen, so tritt Zers. unter Abscheidung eines weißen Pulvers ein. Dampft man das Filtrat des Nd. auf die Hälfte ein, so erhält man besser ausgebildete Kristalle mit 30 Mol. H_2O. — 2. Eine 10%ige wss. Lsg. der Verb. ε), S. 207, wird mit einer k. gesättigten Lsg. von KCl versetzt, der entstandene gelbe Nd. rasch abfiltriert und wie nach 1. verfahren. Stamm (*a. a. O.*, S. 17).

			Stamm. Nach 1).	Stamm. Nach 1).
$5K_2O$	470.0	12.06	12.70	12.81
$(NH_4)_2O$	52.0	1.33	1.20	1.22
P_2O_5	142.0	3.64	3.60	3.49
$5V_2O_5$	912.0	23.40	24.10	24.04
$13MoO_3$	1872.0	48.02	47.38	47.10
$25H_2O$	450.3	11.55		
$5K_2O,(NH_4)_2O,P_2O_5,5V_2O_5,13MoO_3,25H_2O$	3898.3	100.00		

			Stamm.	Stamm.
$5K_2O$	470.0	11.75	11.3	11.5
$(NH_4)O$	52.0	1.30	1.57	1.67
P_2O_5	142.0	3.55	3.46	3.49
$5V_2O_5$	912.0	22.84	22.84	23.04
$13MoO_3$	1872.0	46.93	47.6	47.4
$30H_2O$	540.4	13.53		
$5K_2O,(NH_4)_2O,P_2O_5,5V_2O_5,13MoO_3,30H_2O$	3988.4	100.00		

			Stamm. Nach 2).	Stamm. Nach 2).
$5K_2O$	471.5	11.84	11.96	12.01
$(NH_4)_2O$	52.0	1.31	1.16	1.23
P_2O_5	142.0	3.58	3.58	3.62
$5V_2O_5$	912.0	22.97	23.18	23.26
$13MoO_3$	1872.0	47.15	46.87	46.78
$29H_2O$	522.4	13.15		
$5K_2O,(NH_4)_2O,P_2O_5,5V_2O_5,13MoO_3,29H_2O$	3971.9	100.00		

Hinter der Verbindung δ): ε) $6K_2O,(NH_4)_2O,P_2O_5,3V_2O_5,18MoO_3,43H_2O$. — Aus der kaltges. Lsg. von λ", S. 1100 und dem 1½fachen Vol. einer ebensolchen Lsg. von KCl scheiden sich sofort kleine hellrote Kristalle der Verb. aus, die nach 15 Minuten abgesaugt, mit k. W. gewaschen und auf Thon an der Luft getrocknet werden. Schulz.

			Schulz.
$6K_2O$	564	12.09	11.56
$(NH_4)_2O$	52	1.11	1.05
P_2O_5	142	3.03	3.13
$3V_2O_5$	547.2	11.71	
$18MoO_3$	2592	55.49	
$43H_2O$	774	16.78	
$6K_2O,(NH_4)_2O,P_2O_5,3V_2O_5,18MoO_3,43H_2O$	4671.2	100.21	

ζ) $K_2O,5(NH_4)_2O,P_2O_5,2V_2O_5,20MoO_3,52H_2O$. — Die kaltges. Lsg. von λ', S. 1100 wird mit dem 1½ fachen Vol. einer ebensolchen Lsg. von NH_4Cl versetzt und über H_2SO_4 zur Kristallisation gebracht. — Dunkle, glänzende Kristalle. SCHULZ.

			SCHULZ.
K_2O	94	2.00	2.21
$5(NH_4)_2O$	260	5.56	5.85
P_2O_5	142	3.03	3.12
$2V_2O_5$	364.8	7.82	8.18
$20MoO_3$	2880	61.56	60.73
$52H_2O$	936	20.01	
$K_2O,5(NH_4)_2O,P_2O_5,2V_2O_5,20MoO_3,52H_2O$	4676.8	99.98	

Auf S. 212 ist hinter „d) *Baryumammoniumvanadinmolybdate*" einzuschieben:

αα) $5.5BaO,0.5(NH_4)_2O,P_2O_5,6V_2O_5,8MoO_3,38H_2O$. — 20 g der Verb. $6(NH_4)_2O,P_2O_5,7V_2O_5,9MoO_3,33H_2O$ (vgl. 1096) werden in kaltges. wss. Lsg. mit $BaCl_2$ versetzt. — Sofort ausfallender, kristallinischer, rotbrauner Nd. HINSEN.

			HINSEN.	
$5.5BaO$	841.5	21.36	21.32	21.22
$0.5(NH_4)_2O$	26.0	0.66	0.59	0.56
P_2O_5	142.0	3.60	3.55	3.59
$6V_2O_5$	1094.4	27.78	27.87	28.02
$8MoO_3$	1152.0	49.24	29.37	29.30
$38H_2O$	684.0	17.36		
$5.5BaO,0.5(NH_4)_2O,P_2O_5,6V_2O_5,8MoO_3,38H_2O$	3939.9	100.00		

Auf S. 213 ist vor γ) einzuschieben:

β') $3BaO,3(NH_4)_2O,P_2O_5,4V_2O_5,14MoO_3,39H_2O$. — 1. Die bei der Darst. von β") (s. u.) erhaltene Mutterlauge wird bei niederer Temp. auf dem Wasserbade verdunstet, wobei sich zunächst weißes, pulvriges Baryumphosphormolybdat abscheidet, und nach längerem Stehen der filtrierten Lsg. die Verb. β'). — 2. Durch Umsetzung von $6(NH_4)_2O,P_2O_5,4V_2O_5,14MoO_3,28H_2O$ mit $BaCl_2$ aus der Mutterlauge von β'''), S. 1104. — Prachtvoll dunkelbraune Kristalle. STAMM (*a. a. O.*, S. 21 und 32).

			STAMM.			
			Nach 1).		Nach 2).	
$3BaO$	460.2	10.94	10.75	10.84	10.56	10.72
$3(NH_4)_2O$	156.0	3.71	3.66	3.63	3.85	3.89
P_2O_5	142.0	3.37	3.28	3.33	3.31	3.37
$4V_2O_5$	729.6	17.36	17.55	17.46	17.60	17.52
$14MoO_3$	2016.0	47.91	47.90	47.80	47.45	47.68
$39H_2O$	702.6	16.70				
$3BaO,3(NH_4)_2O,P_2O_5,4V_2O_5,14MoO_3,39H_2O$	4206.4	99.99				

β") $4BaO,2(NH_4)_2O,P_2O_5,5V_2O_5,13MoO_3,46H_2O$. — Verfahren zur Herst. wie bei der Verb. β"), S. 1102. — Ziegelroter kristallinischer Nd. — Aus der Mutterlauge bildet sich β') s. o.). STAMM (*a. a. O.* S. 20).

			STAMM.	
$4BaO$	613.6	13.72	13.59	13.61
$2(NH_4)_2O$	104	2.32	2.46	2.49
P_2O_5	142	3.17	3.18	3.22
$5V_2O_5$	912	20.39	20.19	20.21
$13MoO_3$	1872	41.86	41.81	41.92
$46H_2O$	828.6	18.53		
$4BaO,2(NH_4)_2O,P_2O_5,5V_2O_5,13MoO_3,46H_2O$	4472.2	100.00		

β‴) $4BaO,3(NH_4)_2O,P_2O_5,5V_2O_5,13MoO_3,40H_2O$. — Aus der Lsg. der Verb. ε), S. 207 und $10\,^0/_0$igen Lsg. von $BaCl_2$ als sofort ausfallender kristallinischer Nd. — Die Mutterlauge ergibt β″), S. 1103. — Stamm (a. a. O. S. 30).

			Stamm.	
4BaO	613.6	13.86	13.42	13.44
$3(NH_4)_2O$	156.0	3.52	3.58	3.47
P_2O_5	142.0	3.44	3.48	3.50
$5V_2O_5$	912.0	20.60	21.0	21.13
$13MoO_3$	1872.0	42.30	42.21	42.25
$40H_2O$	720.6	16.28		
$4BaO,3(NH_4)_2O,P_2O_5,5V_2O_5,13MoO_3,40H_2O$	4426.2			

Auf S. 213 ist hinter γ) einzuschieben:

δ) $4BaO,2(NH_4)_2O,P_2O_5,3V_2O_5,17MoO_3,46H_2O$. — Aus der kaltges. wss. Lsg. der Verb. λ″) S. 1100 und dem $1^1/_2$fachen Vol. kaltges. $BaCl_2$-Lsg. — Kleine, hellrote Kristalle. Schulz (*Dissertation, Bern* 1904).

			Schulz.
4BaO	612	13.07	13.77
$2(NH_4)_2O$	104	2.22	2.06
P_2O_5	142	3.03	2.99
$3V_2O_5$	547.2	11.67	11.90
$17MoO_3$	2448	50.11	51.56
$46H_2O$	828	17.68	
$4BaO,2(NH_4)_2O,P_2O_5,3V_2O_5,17MoO_3,46H_2O$	4681.2		

ε) *Baryumkaliumphosphorvanadinmolybdat.* $2BaO,2K_2O,P_2O_5,2V_2O_5,18MoO_3,47H_2O$. — Aus 1 Vol. der kaltges. Lsg. der Verb. $5K_2O,P_2O_5,2V_2O_5,20MoO_3,53H_2O$ und $1^1/_2$ Vol. einer ebensolchen von $BaCl_2$. — Dunkelrote Kristalle. Schulz.

			Schulz.
2BaO	306	6.88	7.60
$2K_2O$	188	4.24	4.38
P_2O_5	142	3.19	3.16
$2V_2O_5$	364.8	8.22	8.21
$18MoO_3$	2592	58.39	57.74
$47H_2O$	846	19.06	
$2BaO,2K_2O,P_2O_5,2V_2O_5,18MoO_3,47H_2O$	4438.8	99.98	

Zu S. 214, Z. 9 v. o. — Weiteres über Silicovanadinmolybdate vgl. Blum (*Dissertation, Bern* 1904).

Wilhelm Prandtl.

MANGAN.

Vorkommen. — Zu S. 219, Z. 32 v. u. — HAJEK (*J. f. Gasbel.* **50**, 767; *C.-B.* **1907**, II, 1024).

Darstellung. — Zu S. 221, Z. 7 v. u. — Da MnO nur träge, die höheren Oxydationsstufen aber zu heftig reagieren, so benutzt man ein geeignetes Gemisch von MnO mit höheren Oxyden oder deren Salzen. GOLDSCHMIDT (*D. R.-P.* 175885 (1905); *C.-B.* **1907**, I, 315).

Zu S. 222, Z. 22 v. u. — Man reduziert Psilomelan (natürliches Baryummanganit) mit der zur Reduktion gerade ausreichenden Menge Kohle bei mäßiger Temp. Der Rückstand wird zur Fabrikation von BaC_2 (vgl. Bd. II, 2) verwendet. LIMB (*D. R.-P.* 130664 (1900); *C.-B.* **1902**, I, 1082; *D. R.-P.* 176615 (1905); *C.-B.* **1906**, II, 1669).

Physikalische Eigenschaften. — Zu S. 225, Z. 26 v. u. — *Bull. soc. chim.* [3] **35**, 944.

Atomgewicht. — Zu S. 228, Z. 24 v. o. — BAXTER u. HINES (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, (1906) 1560; *Z. anorg. Chem.* **51**, (1906) 202; *C.-B.* **1907**, I, 12) fanden bei der Titration von $MnBr_2$ und $MnCl_2$ das At.-Gew. 54.96 (Ag = 107.936). — HINRICHS (*Compt. rend.* **144**, 1343; *C.-B.* **1907**, II, 578) vermutet aus rein theoretischen Gründen das At.-Gew. 55.00.

Spektrum. — Zu S. 229, Z. 14 v. o. — BECKMANN (*Z. wiss. Phot.* **4**, 335; *C.-B.* **1907**, I, 209).

Zu S. 229, Z. 18 v. o. — MILLER (*Physikal. Z.* **7**, (1906) 896; *C.-B.* **1907**, I, 1023 (Zeemanneffekt); PURVIS (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* **14**, 41; *C.-B.* **1907**, I, 620).

Bestimmung. — Zu S. 231, Z. 16 v. o. — Durch Behandeln der Lsg. mit Ozon. JANNASCH (*J. prakt. Chem.* [2] **73**, 497; *C.-B.* **1906**, II, 713).

Zu S. 231, Z. 6 v. u. — 7. Durch Fällung mit Guanidinkarbonat und alkalimetrische Titration des Niederschlages. GROSSMANN u. SCHÜCK (*Chem. Ztg.* **30**, 1205).

Zu S. 232, Z. 6 v. o. — Kolorimetrische Bestimmung: TARUGI (*Gazz. chim. ital.* **36**, I, 332; *C.-B.* **1906**, II, 558).

Zu S. 232, Z. 32 v. o. — Von Co und Ni. Durch Fällung mit H_2S bei Ggw. von Ameisensäure. FUNK (*Z. anal. Chem.* **45**, 562; *C.-B.* **1906**, II, 1524).

Zu S. 232, Z. 24 v. u. — Von Na, Ca, Mg, Ni, Zn, Cd und Cu durch Ausfällen mittels Ozon. JANNASCH.

Zu S. 232, Z. 2 v. u. — Im Trinkwasser: PRESCHER (*Pharm. C.-H.* **47**, 799; *C.-B.* **1906**, II, 1458); NOLL (*Z. angew. Chem.* **20**, 490; *C.-B.* **1907**, I, 1224); LÜHRIG u. BECKER (*Pharm. C.-H.* **48**, 137; *C.-B.* **1907**, I, 1287).

$Mn(OH)_2$. *Manganohydroxyd.* — Zu S. 235, Z. 18 v. u. — Frisch gefälltes $Mn(OH)_2$ setzt sich mit $CuSO_4$ quantitativ unter B. von $Cu(OH)_2$ und $MnSO_4$ um. MILLBERG (*Chem. Ztg.* **30**, 511; *C.-B.* **1906**, II, 75).

Zu S. 235, Z. 10 v. u. — b') *Kolloidales.* — Protalbin- oder lysalbinsaures Na wird mit der wss. Lsg. von Mn-Salzen so lange versetzt, als noch ein Nd. entsteht. Dieser kann entweder sofort in überschüss. NaOH gelöst werden, oder nach Dialyse mit der zur Lsg. notwendigen Menge NaOH versetzt werden. Nach dem Eindampfen dieser Lsg. bleibt ein festes, wasserlösl. Prod. zurück, welches natürlich auch organische Substanzen enthält. KALLE & Co. (*D. R.-P.* 180729 (1901); *C.-B.* **1907**, I, 856).

Manganosalze. — Zu S. 235 unten. — Die Lsg. der Manganosalze besitzt stärkere magnetische Suszeptibilität als diejenige der Ferrisalze. WEDEKIND (*Physikal. Z.* 7, 805; *Ber. Dtsch. Phys. Ges.* 4, 412; *C.-B.* 1907, I, 936).

Zu S. 238, Z. 20 v. o. — Zusatz von V_2O_5 wirkt auf die Oxydation durch HNO_3 oder $KClO_3$ und HCl nicht besonders beschleunigend. NAUMANN, MOESER u. LINDENBAUM (*J. prakt. Chem.* [2] **75**, 146; *C.-B.* **1907**, I, 1025). — Die sog. Persalze wie KNO_4, $NaPO_4$ usw. geben beständige, rosafarbene Ndd., die sich in HCl unter Aufbrausen lösen. ALVAREZ (*Ann. chim. anal. appl.* **11**, (1906) 401; *Chem. N.* **94**, (1906) 269; *C.-B.* **1907**, I, 86).

Zu S. 238, Z. 15 v. u. — Die Rk. rührt nicht von CRUM her, sondern wurde bereits 1820 von FORCHHAMMER in seinem Buche über das Mn erwähnt; vgl. TARUGI (*Gazz. chim. ital.* **36**, I, 332; *C.-B.* **1906**, II, 558).

Zu S. 240, Z. 22 v. o. — *Verhalten gegen NO.* — NO wird von den Lsgg. der Manganosalze reichlich absorbiert, jedoch nicht so stark als von Lsgg. der Co-, Ni- und Fe-Salze. Eine Farbenänderung findet hierbei nicht statt. Die Größe der Absorption wurde speziell für $MnCl_2$-Lsgg. gemessen. HÜFNER (*Z. physik. Chem.* **59**, 416; *C.-B.* **1907**, II, 516).

Zu S. 240, Z. 18 v. u. — Guanidinkarbonat gibt einen Nd., welcher auch in der Hitze unl. ist. GROSSMANN u. SCHÜCK (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 1205; *C.-B.* **1907**, I, 153).

Mn_3O_4. — Zu S. 242, Z. 5 v. u. — Lies: *Compt. rend.* **106**, (1888) 743, anstatt: *Compt. rend.* **106**, (1888) 703.

Mn_2O_3. — Zu S. 244, Z. 15 v. u. — Lies: .... in trockenem H, anstatt: .... in trockenem O.

$HMnO_4$. *Permangansäure.* — Zu S. 268, Z. 2 v. o. — Die räumliche Fortpflanzung dieser durch Impfen mit einem Manganosalz eingeleiteten Rk. verläuft mit einer Geschwindigkeit von $v = a\sqrt{K.D.C.}$, worin a und K Konstanten sind, während C die Konz. und D den Diffusionskoeffizienten des Autokatalysators bedeutet; diese Rk. wird mit der Wirkung eines Reizes auf einen Nerven verglichen. LUTHER (*Z. Elektrochem.* **12**, 596; *C.-B.* **1906**, II, 1030). — Ueber die Kinetik der Permangansäure-Ameisensäure-Rk.: SKRABAL u. PREISS (*Monatsh.* 27, 503; *C.-B.* **1906**, II, 757). Bemerkenswert ist, daß Ameisensäure auch in alkalischer Lsg. reduzierend wirkt; sonst ist das Verhalten dem der Oxalsäure äußerst ähnlich.

Mangannitride. — Zu S. 269. — Die im Verbrennungsofen dargestellten Verbb. Mn_3N_2 und Mn_5N_2 zeigen keinen Ferromagnetismus, wohl dagegen das auf die Temp. des Knallgasgebläses erhitzte Nitrid, wenigstens wenn es mittels NH_3 und nicht mittels N dargestellt wurde. WEDEKIND (*Ber. Dtsch. Phys. Ges.* 4, 412; *Physikal. Z.* 7, 805; *C.-B.* **1907**, I, 936).

MnS. *Manganosulfid.* — Zu S. 274, Z. 15 v. u. — Wird durch Er-[illegible]en etwas stärker magnetisch. WEDEKIND.

Zu S. 275, Z. 14 v. o. — Diamant sowie amorpher Kohlenstoff lösen sich in dem geschmolzenen MnS im Maximum zu 3.2 % unter Verwandlung in Graphit. HOUDARD (*Compt. rend.* **143**, (1906) 1230; *C.-B.* **1907**, I, 694).

Zu S. 275, Z. 3 v. u. — In einem Lit. W. von 18° lösen sich 71.6×10^{-6} Mol. WEIGEL (*Z. physik. Chem.* 58, 293; *C.-B.* **1907**, I, 794).

Zu S. 278, Z. 1 v. o. — In einem Lit. W. von 18° lösen sich 54.5×10^{-6} Mol. WEIGEL.

$MnCl_2$. *Manganochlorid.* — Zu S. 299, Z. 20 v. o. — D.$^{25}_{4}$ 2.977. BAXTER u. HINES (*J. Am. Chem. Soc.* 28, (1906) 1560; *Z. anorg. Chem.* **51**, (1906) 202; *C.-B.* **1907**, I, 12).

Zu S. 299, Z. 20 v. u. — Mit fl. Cl reagiert es auch bei dessen Sdp. nicht. THOMAS u. DUPUIS (*Compt. rend.* **143**, 282; *C.-B.* **1906**, II, 848).

$MnBr_2$. *Manganobromid.* — Zu S. 307, Z. 7 v. u. — D.$^{25}_{4}$ 4.385. BAXTER u. HINES.

MnJ_2. *Manganojodid.* — Zu S. 308, unten. — Ferromagnetisch, wenn vollkommen wasserfrei. WEDEKIND.

Manganophosphid. a) Mn_3P_2. — Zu S. 310. — Man erhitzt ein inniges Gemenge von 5.5 g gepulvertem Mn und 3.3 g rotem P langsam im Rosetiegel in einem H-Strom, schließlich kurze Zeit mit einem Leuchtgas-Sauerstoff-Gebläse. Die erhaltene Schmelze wird sodann nach dem Zerstoßen in einseitig geschlossenen MgO-Röhren zwei Minuten lang im Knallgasgebläse auf volle Weißglut erhitzt. Wenn nun, was zuweilen vorkommt, das Rohr platzt, so entweichen P-Dämpfe, das Loch schließt sich wieder und der entstehende Hohlraum zeigt sich nach dem Erkalten mit prächtigen, metallisch glänzenden Nadeln von Mn_3P_2 gefüllt. — Stark ferromagnetisch; schmilzt man das Prod. zu Stangen, so erhalten diese durch Bestreichen mit einem Magneten nur schwachen remanenten Magnetismus. Guter Leiter des elektrischen Stromes. D.$^{15.5}$ 5.12. — Löst sich in warmer, konz. HNO_3, ist sonst gegen verd. SS. relativ beständig. O oxydiert bei Rotglut langsam unter B. eines braunen Pulvers. NH_3-Gas wirkt beim Erhitzen höchstens oberflächlich ein. Cl bewirkt beim Erhitzen Auftreten einer bläulichen Flamme und eines farblosen Rückstandes und Sublimats. WEDEKIND u. VEIT (*Ber.* **40**, (1907) 1268).

		WEDEKIND u. VEIT.	
Mn	72.69	73.33	73.61
P	27.31	26.67	26.59
Mn_3P_2	100.00	100.00	100.20

a') Mn_5P_2. — Man läßt bei Rotglut H zuerst über ein mit weißem P gefülltes Schiffchen streichen, alsdann über ein solches, welches mit $MnCl_2$ gefüllt ist. Nach ³/₄ stündigem Erhitzen und nachherigem Abkühlen findet sich in dem Schiffchen ein Gemenge von $MnCl_2$ und metallisch aussehenden Nadeln, welche durch Waschen mit k. W. und Digerieren mit verd. HCl gereinigt werden. — Dunkelgraues, kristallinisches Pulver, ziemlich stark ferromagnetisch; wird von einem Magneten auf ¹/₂ cm Entfernung angezogen. — HCl greift nicht merklich an, warme HNO_3 sowie Königswasser lösen leicht. W. ist auch beim Kochen ohne Einw. WEDEKIND u. VEIT.

		Wedekind u. Veit.	
Mn	81.60	81.52	
P	18.40	18.27	18.75
Mn_5P_2	100.00	99.79	

$Mn_3(PO_4)_2,Mn_2H_2(PO_4)_2,4H_2O$. — Zu S. 313, Z. 16 v. u. — Wird in der Form des als Hureaulit vorkommenden Minerals gewonnen, wenn man 250 g H_3PO_4, D. 1.1, mit $MnCO_3$ sättigt, die Lsg. auf dem Wasserbade erhitzt und tropfenweise NH_3 von 0.3 % hinzufügt. Monokline, rosafarbene Prismen, D.[16] 3.175. De Schulten (*Bull. soc. franç. minér.* **27**, (1904) 123; *C.-B.* **1905**, I, 188).

Auf S. 317 vor c) ist einzuschieben:

b') *Manganotetrametaphosphat.* $Mn_2(PO_3)_4$. *α*) Wasserfrei. — Wird dargestellt wie das entsprechende Ba-Salz (vgl. Bd. II, 2). Lange, nadelförmige Kristalle von schwach violetter Farbe, die ein blaßrotes Pulver geben. Nur in starker Rotglut schmelzbar, bleibt bei langsamem Erkalten unverändert, während es bei schneller Abkühlung eine braungelbe, glasige M. bildet. Wird von SS. nicht angegriffen, nur durch Schmelzen mit Na_2CO_3 aufschließbar. Alkalisulfide zersetzen bereits in der Kälte, noch schneller bei 50°. Glatzel (*Dissert. Würzburg* **1880**).

		Glatzel.
Mn	25.82	25.17
P	29.11	28.65
O	45.07	46.18
$Mn_2(PO_3)_4$	100.00	100.00

β) *Mit 10 Mol. H_2O.* — Entsteht analog dem wasserhaltigen Baryumtetrametaphosphat (vgl. Bd. II, 2) in schwach rötlichen Kristallkrusten, die sich in 98 T. W. lösen. Verliert das Kristallwasser bei 200° und schmilzt bei stärkerem Erhitzen. Wl. in SS., nur in konz. sd. H_2SO_4 ist die ungeglühte Verb. leicht lösl. Glatzel.

	Berechnet.	Glatzel. Gefunden.
Mn	18.15	18.01
P	20.46	20.38
H_2O	29.70	29.85

Ammoniummanganodimetaphosphat. $(NH_4)_2Mn(PO_3)_4,4H_2O$. — Zu S. 321, Z. 16 v. o. — Löst sich in 83 T. H_2O. Verliert das Kristallwasser vollständig bei 150°, wobei es undurchsichtig wird, sich aber sonst nicht verändert. Bei stärkerem Erhitzen entweicht NH_3, auch etwas P_2O_5, bei Rotglut endlich entsteht ein gelbbraunes Glas, das bei Erkalten stets amorph bleibt und noch etwas NH_4 enthält. Wird von SS. verhältnismäßig leicht zersetzt. Glatzel.

	Berechnet.	Glatzel. Gefunden.	
NH_4	7.52	7.14	
Mn	11.48	11.33	11.11
P	25.89	25.81	
H_2O	15.03	15.13	

Manganborid. MnB. — Zu S. 322. — Das durch Reduktion von Manganoxyden mit B dargestellte MnB ist niemals frei von MnB_2. Bei der Darst. aus Mn und B dagegen bleibt auch nach dem Behandeln im Cl-Strom etwas metallisches Mn in der Schmelze. Die Vereinigung von Mn mit B gelingt übrigens schon im Knallgasgebläse. — Läßt sich

schwierig zusammenschmelzen, am besten auf aluminothermischem Wege und in Zirkonröhren. — Leitet, gepulvert, den elektrischen Strom nicht, wohl aber nach dem Zusammenschmelzen. Besitzt starken remanenten Magnetismus und stellt sich, frei schwebend aufgehängt, in der Richtung des magnetischen Meridians ein. Der in einer Drahtspule induzierte remanente Magnetismus des rohen, kompakten Borids ist ungefähr sechsmal schwächer, als derjenige eines gleichgroßen Stahlstückes. Er verringert sich anfangs ein wenig, bleibt dann aber lange Zeit konstant. WEDEKIND (*Ber.* **40**, (1907) 1264).

MnB_2. — Zu S. 323. — Das rohe wie das gereinigte Prod. sind ferromagnetisch, jedoch nur infolge ihres Gehaltes an MnB. — Das sich mit SS. entwickelnde Gas besteht nicht aus BH_3, sondern aus borsäurehaltigem Wasserstoff. — Erneute Analysen ergaben 71.4 und 71.3 % Mn sowie 27.7 und 27.6 % Bor. WEDEKIND u. FETZER (*Ber.* **40**, (1907) 1264). — Ist stets $^1/_2$ mal so stark magnetisch als Fe. WEDEKIND. BINET DU JASSONNEIX (*Compt. rend.* **142**, 1336; *C.-B.* **1906**, II, 216) gibt an, daß MnB_2 im Gegensatz zu MnB nicht magnetisch sei.

MnB_4O_7. — Zu S. 325, Z. 30 v. u. — Man trägt in schmelzendes B_2O_3 in kleinen Portionen $MnCO_3$ ein, welches sich rasch unter CO_2-Entw. löst. Die Schmelze scheidet sich in zwei Schichten, deren obere weiß und stark getrübt, deren untere kaffeebraun, ganz klar, unl. in W., ll. in verd. SS. ist. Letztere enthält MnB_4O_7 und B_2O_3 und ist frei von höheren Oxyden. Beim Erhitzen bis zur Erweichung findet Entglasung statt, worauf nach dem Pulverisieren durch W. 6.64 % B_2O_3 entzogen werden können, während der Rückstand reines MnB_4O_7 darstellt. GUERTLER (*Z. anorg. Chem.* **40**, (1904) 244).

Trägt man höhere Oxyde des Mn in schmelzendes B_2O_3 ein, so wird O abgegeben, bis die Zus. Mn_3O_4 erreicht ist, welche sich auch bei stundenlangem Glühen nicht ändert. Beim umgekehrten Verfahren findet Reduktion bis zu MnO statt. Borate des höher oxydierten Mn wurden nicht erhalten. GUERTLER.

		GUERTLER.
MnO	33.64	34.01
B_2O_3	66.36	65.55
MnB_4O_7	100.00	99.56

Mn_3C. *Mangancarbid.* — Zu S. 326, Z. 14 v. u. — Magnetisch, wenn im elektrischen Ofen dargestellt. WEDEKIND (*Ber. Dtsch. Phys. Ges.* **4**, 412; *Physikal. Z.* **7**, 805; *C.-B.* **1907**, I, 936).

Auf S. 332, vor G. ist einzuschieben:

F. *Manganoacetylacetonat.* $Mn(CH(COCH_3)_2)_3$. — Mn_2O_3, dargestellt durch Reduktion von $KMnO_4$ mittels Glycerin in der Kälte, wird mit Acetylaceton behandelt; die braune Lsg., welche hierbei entsteht, ist auch in W. ziemlich lösl. — Durch Umkristallisieren aus Ae. zu reinigende schwarze, glänzende Kristalle von grünlichbraunem Pulver. Schmp. 172°; bei höherer Temp. findet Zers. statt. Eigenschaften ähnlich denen des Fe-Salzes, jedoch leichter löslich. Kryoskopisch ermitteltes Mol.-Gew. 349, 342; ber. 352. URBAIN u. DEBIERNE (*Compt. rend.* **129**, (1899) 302).

	Berechnet.	URBAIN u. DEBIERNE. Gefunden.
Mn	15.6	15.45
C	51.13	51.07
H	5.98	6.07

Auf S. 335 ist einzuschieben:

S'. *Ammoniummanganicyanid.* $(NH_4)_3Mn(CN)_6$. (*Analog dem Ammoniumferricyanid.*) — Man setzt NH_4Cl zu einer Lsg. von $K_3Mn(CN)_6$ (vgl. S. 1115) in 10 %iger KCN-Lsg. Die Farbe schlägt in goldbraun um und beim Kristallisieren über H_2SO_4 setzt sich an der Oberfläche der Lsg. eine aus Zers.-Prodd. bestehende, schwarze Kruste ab; am Boden findet sich $(NH_4)_3Mn(CN)_6$ in kleinen, oktaederähnlichen, braunen Kristallen. Kann, da etwas schwerer lösl. als das K-Salz, durch Waschen mit KCN-Lsg. von der Mutterlauge befreit werden. LEHMANN (*Dissert. Berlin* 1898).

		LEHMANN.
$3(NH_4)$	20.38	20.79
Mn	20.75	19.95
6(CN)	58.87	59.10
$(NH_4)_3Mn(CN)_6$	100.00	99.84

Verbb. von Manganosalzen mit Pyridin. — Zu S. 337. — d') $Mn(CNS)_2$, $3C_5H_5N$, HSCN. *Tripyridinmanganorhodanidrhodanat.* Tripyridiniummanganorhodanid (GROSSMANN). — Man versetzt eine Lsg. von $Mn(SCN)_2$ mit Pyridinrhodanid. Regelmäßig ausgebildete, farblose Kristalle des monoklinen Systems; isomorph mit den entspr. Verbb. des Co und Fe. a : b : c = 0.8751 : 1 : 0.8671. $\beta = 45°39'5''$. GROSSMANN u. HÜNSELER (*Z. anorg. Chem.* 46, (1905) 371).

	Berechnet.	GROSSMANN u. HÜNSELER. Gefunden.
Mn	9.39	9.44
S	27.37	27.24
N	7.19	6.96

Verbb. von Manganosalzen mit Chinolin. — Zu S. 339. — a') $MnCl_2,C_9H_7N,HCl$. *Manganochloridchinolinchlorhydrat.* — Man löst $MnCl_2$ in nicht zu konz. HCl und versetzt die Lsg. mit Chinolin. Der entstehende dicke Nd. bildet, aus HCl umkristallisiert, haarfeine Nädelchen; dieselben sind, mit konz. HCl ausgewaschen, von rosenroter Farbe. Sll. in W., A. und verd. Säuren. Schmilzt bei 250° noch nicht und zersetzt sich auch nicht bei dieser Temp. BORSBACH (*Ber.* 23, (1890) 431).

		BORSBACH.	
Mn	18.48	17.83	18.24
Cl	36.50	35.41	35.78
C_9H_8N	45.02		
$MnCl_2,C_9H_7N,HCl$	100.00		

c) *Tetrachinolinmanganorhodanid.* $Mn(SCN)_2,4C_9H_7N$. — $Mn(SCN)_2$ löst sich leicht in h. alkoh. C_9H_7N; nach längerem Stehen in der Kälte kristallisieren gelblich weiße, regelmäßig ausgebildete Kristalle von flach plattenförmiger Gestalt. Ll. in W., A. und Aether. — Ber. Mn 8.00 %, S 9.32 %; gef. Mn 7.62 %, S 9.25 %. GROSSMANN u. HÜNSELER.

d) $Mn(SCN)_2,4C_9H_7N,4HSCN$. *Tetrachinolinmanganorhodanidrhodanat.* Tetrachinoliniummanganrhodanid (GROSSMANN). — Beim Zusammenbringen der Lsgg. von $Mn(SCN)_2$ und $C_9H_7N,HSCN$ tritt nach kurzer Zeit eine milchige Trübung auf, worauf sich alsbald Kristalle abscheiden. Fleischrot, sehr beständig, ll. in W., A. und Aether. Gestalt spießig, monoklin. Isomorph mit den analog zusammengesetzten Verbb. des Fe, Ni, Co, Cd und Hg. a : b : c = 1.1025 : 1 : 1.1448; $\beta = 49°57'$. — Ber. Mn 5.96 %, S 20.82 %; gef. Mn 6.16 %, S 20.63 %. GROSSMANN u. HÜNSELER.

Verbindungen der Manganosalze mit Phenylhydrazin. b) MnS_2O_6,[illegible] *Pentaphenylhydrazinmanganodithionat.* — Man fügt bei 80° zwei M[illegible]

zu einer 20 %igen Lsg. von einem Mol. MnS_2O_6, filtriert heiß und läßt abkühlen. Reichlicher Nd. von rhomboederähnlichen, sehr dünnen Blättchen von mehreren cm Länge. Mit k. W. zu waschen; wl. in W. und k. A., leichter lösl. in h. Alkohol; Ae. und $CHCl_3$ entziehen dem Salze etwas $C_6H_5N_2H_3$. Beginnt bei 125° sich zu zersetzen, ist bei 250° noch nicht geschmolzen. MOITESSIER (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 337).

c) $MnJ_2,2C_6H_5N_2H_3$. *Diphenylhydrazinmanganojodid.* — Man fügt die ber. Menge $C_6H_5N_2H_3$ zu einer 20 %igen alkohol. Lsg. von MnJ_2. Zur Erhöhung der nach dieser Methode nur geringen Ausbeute setzt man noch 0.5 Mol. $C_6H_5N_2H_3$ hinzu und vermischt bei 65° mit dem gleichen Vol. Aether. — Feine prismatische Nadeln, auszuwaschen mit einer A.-Ae.-Mischung, schließlich mit Aether. — Ll. in W. und A., fast unl. in Ae. und $CHCl_3$. Schwärzt sich beim Erhitzen an der Luft; schmilzt noch nicht bei 220°, erweicht bei höherer Temp. unter Abgabe von Joddämpfen und Hinterlassung eines schwarzen, aus Manganoxyd bestehenden Rückstandes. MOITESSIER (*Compt. rend.* **124**, (1897) 1530).

	Berechnet.	MOITESSIER. Gefunden.
Mn	10.48	10.66
H	3.05	3.66
C	27.49	27.68

d) $Mn(SCN)_2,6C_6H_5N_2H_3$. *Hexaphenylhydrazinmanganorhodanid.* — Aus der anfangs klaren Lsg. der Komponenten scheidet sich beim Stehen ein dunkelgefärbtes Oel ab, welches bald zu einem nadeligen Kristallgefüge erstarrt; aus der überstehenden Lsg. kristallisieren noch silberglänzende lange Nadeln, welche sich bald bräunen. Ll. in W., A., Ae. und verd. Säuren. — Ber. Mn 6.70 %, S 7.81 %; gef. Mn 6.78 %, S 7.72 %. GROSSMANN u. HÜNSELER (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 401).

e) $Mn(SCN)_2,3C_6H_5N_2H_3,3HSCN$. *Triphenylhydrazinmanganorhodanidrhodanat.* Triphenylhydraziniummanganrhodanid (GROSSMANN). — Durch Lösen des Vorigen in HSCN und starkes Einengen auf dem Wasserbade. Beim Stehen im Eisschrank kristallisieren farblose, glitzernde, mikroskopische Kriställchen. Ll. in W., A. und Aether. — Ber. Mn 8.17 %, S 23.81 %; gef. Mn 8.06 %, S 23.70 %. GROSSMANN u. HÜNSELER.

Auf S. 339 ist einzuschieben:

IV. *Manganosalze mit Anilin.* a) $MnCl_2,2C_6H_5NH_2$. *Manganochloridanilin.* — Aus gemischten alkohol. Lsgg. der Komponenten. Perlglänzende, rhombische Platten. LEEDS (*J. Am. Chem. Soc.* **3**, 112; *J. B.* **1882**, 500; *Ber.* **15**, (1882) 1765 (Ref.)).

b) $MnBr_2,2C_6H_5NH_2$. *Manganobromidanilin.* — Aehnlich der Verb. a). Kleine, farblose Kristalle. LEEDS.

c) $MnJ_2,2C_6H_5NH_2$. *Manganojodidanilin.* — Wie die Verb. b). LEEDS.

d) $Mn(SCN)_2,2C_6H_5NH_2$. *Dianilinmanganorhodanid.* — Beim langsamen Verdunsten einer mit $C_6H_5NH_2$ versetzten Lsg. von $Mn(SCN)_2$ in Alkohol. Glänzende, regelmäßig sechsseitige Säulchen, ll. in W. u. A., fast unl. in Aether. Schmp. 270 bis 275°. — Ber. Mn 15.39 %, S. 17.91 %; gef. Mn 15.46 %, S 18.05 %. GROSSMANN u. HÜNSELER.

e) $Mn(SCN)_2,2C_6H_5NH_2,2HSCN$. *Dianilinrhodanidmanganorhodanid.* Dianiliniummanganrhodanid (GROSSMANN). — Kristallisiert nach sehr starkem Eindampfen der rhodanwasserstoffsauren Lsg. der Komponenten und längerem

Stehen im Vakuum. Gelblichweißes Kristallpulver, welches, wenn nicht sofort auf Thon abgesaugt und im Vakuum getrocknet, sehr zerfließlich ist, einmal getrocknet aber große Beständigkeit zeigt. Ll. in A. und Ae. dagegen in W. und verd. SS. erst beim Erhitzen. Ber. Mn 11.57 %, S 26.92 %, gef. Mn 11.66 %, S 26.81 %. GROSSMANN u. HÜNSELER.

V. *Verbindungen von Manganosalzen mit o- und p-Toluidin.* — $MnCl_2$, $2C_6H_4(CH_3)NH_2$. *Manganochloridtoluidin.* — Die Verb. mit o-Toluidin entsteht aus der alkohol. Lsg. der Komponenten als rötliches Metallpulver, das nicht rein erhalten wurde. Die in gleicher Weise dargestellte Verb. des p-Toluidins ist gleichfalls schwer zu reinigen und von ähnlichen Eigenschaften. LEEDS.

VI. *Verbb. von Manganosalzen mit Thioharnstoff.* a) $MnCl_2,4CSN_2H_4$. — Man trägt in eine alkohol. Lsg. von Thioharnstoff unter Kochen am Rückflußkühler $MnCl_2$ ein. Weiße, glitzernde Blättchen. Ber. Mn 12.77 %, N 26.08 %, gef. Mn 12.87 %, N 26.73 %. ROSENHEIM u. MEYER (*Z. anorg. Chem.* **49**, (1906) 25). Ein Vergleich der mol. Leitfähigkeit des Salzes mit derjenigen von $MnCl_2$ in wss. und alkohol. Lsg. zeigt, daß die komplexen Kationen in Lsg. nur wenig beständig sind:

	v	64	128	256	512	1024
In wss. Lsg.	μ $MnCl_2$	224	235	247	253	263
	μ $MnCl_2,4CSN_2H_4$	226	237	248	254	263
In alkohol. Lsg.	μ $MnCl_2$	11.5	14.5	17.6	21.2	24.9
	μ $MnCl_2,4CSN_2H_4$	12.7	15.2	18.3	21.8	25.1

VII. *Verbindungen von Manganosalzen mit Aethylendiamin.* a) $MnSO_4$, $(CH_2.NH_2)_2,H_2SO_4,4H_2O$. *Aethylendiaminmanganosulfat*; nach GROSSMANN Aethylendiammoniummanganosulfat. — 1. Man fügt zu der konz. Lsg. von 1 Mol. $(CH_2.NH_2)_2,H_2SO_4$ 1 Mol. $MnSO_4$. — 2. Man versetzt eine Lsg. von $(CH_2.NH_2)_2$ bis zur Neutralisation mit H_2SO_4 und alsdann mit der molekularen Menge $MnSO_4$ in konz. Lsg. — Schwachrosa gefärbte Kristalle. Triklin. a : b : c = 0.8620 : 1 : 0.4436. $\alpha = 93°59^1/_6'$; $\beta = 94°58^1/_4'$; $\gamma = 90°58^3/_4'$. Beobachtete Formen: b' {0$\bar{1}$0}, b {010}, m {1$\bar{1}$0}, m' {110}, o' {7.3.14}, r' {401}, x {h$\bar{k}$l}. Gemessen: (0$\bar{1}$0) : (1$\bar{1}$0) = *64°10'; (1$\bar{1}$0) : (110) = *57°03'; (0$\bar{1}$0) : (001) = *91°42'; (1$\bar{1}$0) : (001) = *86°16'; (0$\bar{1}$0) : (7.3.14) = *70°13'; (1$\bar{1}$0) : (7.3.14) = *64°56'; (001) : (7.3.14) = 25°30'; (001) : ($\bar{4}$01) = 68°25'; (001) : (h$\bar{k}$l) = 61°33'. GROSSMANN u. SCHÜCK (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 21).

	Berechnet.	GROSSMANN u. SCHÜCK. Gefunden.
Mn	14.43	14.30
SO_4	50.39	49.94
H_2O	18.90	19.47

b) $Mn(SCN)_2,(CH_2.NH_2)_2,2HSCN,2H_2O$. *Aethylendiaminmanganorhodanid.* Nach GROSSMANN Aethylendiammoniummanganorhodanid. — Wird dargestellt wie a). — Lange, weiße Platten, aus W. umkristallisierbar. Schmp. 186°. GROSSMANN u. SCHÜCK.

	Berechnet.	GROSSMANN u. SCHÜCK. Gefunden.
Mn	14.29	14.53
S	33.25	33.55
H_2O	9.35	9.14

$KMnO_4$. *Kaliumpermanganat.* Zu S. 344, Z. 16 v. u. — Reagiert mit fl. Cl auch bei dessen Sdp. nicht. THOMAS u. DUPUIS (*Compt. rend.* **143**, 282; *C.-B.* **1906**, II, 848).

Auf S. 345, Z. 9 u. 10 v. o. — In der mit 40° überschriebenen Vertikalkolumne lies: 11.09 und 12.47 statt 10.40 und 11.61. VOERMAN (*Chem. Weekbl.* **3**, 704; *C.-B.* **1906**, II, 2115).

Zu S. 345, Z. 11 v. o. — Löslichkeit nach BAXTER, BOYLSTON und HUBBARD (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, 1336; *C.-B.* **1906**, II, 1677):

Temp.	0	9.8	19.8	24.8	29.8	34.8	40.0	45.0	50.0	55.0	60.0
% $KMnO_4$	2.75	4.13	5.96	7.06	8.28	9.64	11.16	12.73	14.45	16.20	20.02
g $KMnO_4$ in 100 g. W.	2.83	4.31	6.34	7.59	9.03	10.67	12.56	14.58	16.89	19.33	25.03

Löslichkeit nach PATTERSON (*J. Am. Chem. Soc.* 28, (1906) 1734):

Temp.	0°	15°	15.3°	30°
g $KMnO_4$ in 100 ccm Lsg.	2.84	5.22	5.30	8.69

Löslichkeit nach WORDEN (*J. Soc. Chem. Ind.* **26**, 452; *C.-B.* **1907**, II, 778):

Temp.	4°	10°	15°	15.56°	20°	25°	30°	35°
% $KMnO_4$	3.15	4.21	5.12	5.22	6.11	7.11	8.31	9.62
g $KMnO_4$ in 100 g W.	3.36	4.40	5.40	5.51	6.51	7.65	9.06	10.65
Temp.	40°	45°	50°	55°	60°	65°	70°	75°
% $KMnO_4$	11.14	12.70	14.35	16.15	18.03	19.99	22.24	24.44
g $KMnO_4$ in 100 g W.	12.53	14.55	16.75	19.26	21.99	24.98	28.60	32.35

Zu S. 349, Z. 14 v. o. ff. — CS_2 und Thiophen werden durch 2%iges alkal. $KMnO_4$ schon in der Kälte mit fortschreitender Rk.-Geschwindigkeit angegriffen. DONATH u. DITZ (*J. prakt. Chem.* [2] **60**, (1899) 566). — Aethylen, Allylen, BERTHELOT (*Bull. soc. chim.* [2] 7, 124; *J. B.* **1867**, 334), Propylen und andere Olefine, O. u. F. ZEIDLER (*Ann.* **197**, (1879) 246), liefern Oxalsäure. — Alkohol. Kalilauge erwärmt sich beim Eintragen von gepulvertem $KMnO_4$, worauf in der Lsg. Oxalsäure nachweisbar ist. Vgl. CHAPMAN und SMITH (*J. Chem. Soc.* [2] **5**, 301; *J. B.* **1867**, 337). — Glycerin zerfällt vollständig nach: $C_3H_8O_3 + 6O = H_2C_2O_4 + CO_2 + 3H_2O$. BENEDIKT und ZSIGMONDI (*Chem. Ztg.* **1887**, 975). — Aceton zerfällt hauptsächlich nach: $3CH_3.CO.CH_3 + 21O = 3(CO_2H)_2,2H_2O + 3CO_2$. v. COCHENHAUSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **58**, (1898) 451). — Acetate können auch glatt nach: $C_2H_3O_2Na + 2KMnO_4 = 2MnO_2 + (CO_2K)_2 + NaOH + H_2O$ zerfallen, doch kann die Rk. auch in alkal. Lsg. bis zur B. von MnO fortschreiten. LOSSEN (*Ann.* **148**, (1868) 174). — Weinsäure, Milchsäure, Rohrzucker, Traubenzucker geben größere Mengen von Oxalsäure. DONATH u. DITZ. — Die Angaben über die Oxydation von Benzol gehen sehr auseinander; vgl. außer BERTHELOT noch NORTON (*Am. Chem. J.* 7, 115; *Ber.* **18**, (1885) 620 (Ref.); CLOEZ und GUIGNET. DONATH und DITZ bemerkten keine wesentliche Einw. — Toluol wird sehr schwierig, Dimethylbenzol leicht oxydiert. DONATH und DITZ. Diese fassen ihre Beobachtungen dahin zusammen, daß Körper der aliphatischen Reihe mit mindestens zwei unmittelbar benachbarten Kohlenstoffatomen in der Regel bei energischer Oxydation mit alkal. $KMnO_4$ (neben anderen Substanzen) immer Oxalsäure liefern.

Auf S. 358, hinter Verb. D. ist einzuschieben:

E. *Kaliummanganodimetaphosphat.* $K_2Mn(PO_3)_4,6H_2O$. — Durch Zufügen einer Lsg. von KCl zu einer solchen von $Mn(PO_3)_2$. Schwach fleischfarbene Kristalle, lösl. in 95 T. H_2O. Wird auch von konz. H_2SO_4 erst nach längerem Kochen gelöst. Verliert bei 100° drei Mol. H_2O, den Rest erst bei schwachem Glühen, wobei es seine Konstitution nicht verändert. Bei stärkerem Glühen sintert die Verb. und ist dann von SS. fast unangreifbar. GLATZEL (*Dissert. Würzburg*, 1880).

	Berechnet.	GLATZEL. Gefunden.
K	14.01	14.28
Mn	9.87	9.74
P	22.26	22.19
H_2O	19.39	19.40

Kaliummanganicyanid. $K_3Mn(CN)_6$. — Zu S. 361, unten. — Man trägt in eine warme, wss. Lsg. von 350 g 98%igem KCN 50 g Mangandioxydhydrat mit einem Gehalt von 13.75% aktivem O sowie 115 g Manganoacetat ein, erwärmt bis zur Lsg. auf dem Wasserbade, filtriert von dem Rückstand ab und läßt erkalten. Schöne, meßbare Kristalle erhält man, wenn man den sich hierbei ausscheidenden Nd. in 10%igem KCN löst, auf über 50° erwärmt und dann über H_2SO_4 verdunstet; die besten Kristalle bilden sich beim Versetzen der roten Lsg. mit A., Lösen des ausfallenden fleischfarbenen Nd. in W., Erhitzen auf 50° und Verdunsten. —

Rhombisch; isomorph mit $K_3Fe(CN)_6$ und $K_3Cr(CN)_6$. a : b : c = 1.28909 : 1 : 0.80108; $\beta = 89°52'42''$. — Löst sich in konz. HCl, HNO_3 und H_2SO_4 zu einer gelbroten Flüssigkeit. Gibt in frischbereiteter Lsg. fleischfarbene Ndd. mit Zn-, Cd- und Mn-Salzen, graue mit Pb-, Cu-, Ag-, Ni-Salzen; braune oder rotbraune mit Hg- und Co-Salzen; einen weißen Nd. mit $SnCl_4$, einen blauen mit $FeSO_4$; sämtliche Ndd. zersetzen sich bald. Schwermetallmanganicyanide ließen sich nicht isolieren. — Die Lsg. in 10%igem KCN absorbiert grünes Licht, die hierbei auftretenden Absorptionsstreifen liegen zwischen der grünen Tl-Linie und dem blauen Teil des Spektrums. LEHMANN (*Dissert. Berlin* 1898). — Enthielt 35.65% K, 16.45% Mn, 47.74% CN.

$RbMnO_4$. — Zu S. 362, Z. 5 v. u. — 100 ccm einer Lsg. von $RbMnO_4$ enthalten bei 2°, 19° und 60° bzw. 0.46, 1.06 und 4.68 g $RbMnO_4$. PATTERSON (*J. Am. Chem. Soc.* 28, (1906) 1735).

$CsMnO_4$. — Zu S. 364, Z. 16 v. o. — 100 ccm einer Lsg. von $CsMnO_4$ enthalten bei 1°, 19° und 59° bzw. 0.097 g, 0.23 g und 1.25 g des Salzes. PATTERSON.

Auf S. 372, hinter Verb. N, a) ist einzuschieben:

a') *Natriummanganodimetaphosphat.* $Na_2Mn(PO_3)_4,6H_2O$. — Entspricht der analogen K-Mn-Verb. (vgl. S. 1113), verliert jedoch sein Kristallwasser bereits bei 200°. Schmilzt in der Glühhitze zu einem klaren Glase, bleibt auch beim Erkalten stets glasartig, und ist dann durch SS. nur wenig zersetzbar, während es vor dem Glühen von konz. sd. H_2SO_4 leicht gelöst wird. GLATZEL.

	Berechnet.	GLATZEL. Gefunden.
Na	8.76	9.06
Mn	10.48	10.29
P	23.81	23.60
H_2O	20.57	20.65

Natriummanganicyanid. $Na_3Mn(CN)_6$ *mit* 3 *und* 5 *Mol.* H_2O. — Zu S. 374. — Darst. analog dem K-Salz, vgl. S. 1113 unter Verwendung von 264 g NaCN von 98%. Die dunkelroten Kristalle entstehen in sternförmig angeordneten Prismen, wenn die Lsg. beim Umkristallisieren nicht über 50° erhitzt wird; geschieht dies jedoch, so erhält man die schwarzen Kristalle. Erstere sollen ein komplexes Salz, letztere nur ein Doppelsalz darstellen. (Hiergegen spricht wohl die auffallende Farbe. Ephr.). Die beiden Modifikationen besitzen verschiedenen W.-Gehalt. Das rote Salz löst sich leichter in W. als das schwarze, beide Lsgg. zersetzen sich bald, bei Zusatz von A. oder Ae. sofort. Das schwarze Salz ist triklin. LEHMANN.

rotes Salz.		LEHMANN.	schwarzes Salz.		LEHMANN.
3Na	20.66	20.81	3Na	18.65	18.86
Mn	16.47	16.35	Mn	14.87	14.72
6CN	46.71	47.11	6CN	42.16	42.03
$3H_2O$	16.16	15.73 (Diff.).	$5H_2O$	24.32	24.39 (Diff.).
$Na_3Mn(CN)_6,3H_2O$	100.00	100.00	$Na_3Mn(CN)_6,5H_2O$	100.00	100.00

Auf S. 366, unten, ist einzuschieben:

E. *Lithiummanganicyanid.* — Man setzt eine Lsg. von $K_3Mn(CN)_6$ in KCN mit der LiCN um und verdunstet über F[illegible]. wird braun und scheidet gelb-

braune, mikroskopische Oktaeder ab, welche nicht kaliumfrei erhalten werden konnten und wohl aus isomorphen Mischungen des K- und Li-Salzes bestehen. LEHMANN (*Dissert. Berlin* 1898). — Enthält Kristallwasser.

Baryummanganicyanid. — Zu S. 379, oben. — LEHMANN bestreitet, daß sich nach EATON u. FITTIG's Methode ein reines Salz erhalten lasse; beim Eindampfen trete stets Zers. ein.

Auf S. 379 ist einzuschieben:

K. *Kaliumbaryummanganicyanid mit Baryumcyanid.* $2KBaMn(CN)_6, 3Ba(CN)_2, 8H_2O$. — Scheidet sich aus den vereinigten Lsgg. von $Ba(CN)_2$ und $K_3Mn(CN)_6$ beim Eindunsten im Vakuum aus. Blauviolette, sternförmig angeordnete Kristalldrusen, bei schnellem Kristallisieren nadelförmig, bei langsamem würfelförmig. Gepulvert schön fliederfarbig. An der Luft tagelang unverändert haltbar, zersetzt sich beim Lösen. LEHMANN.

		LEHMANN.
K	46.13	45.21
Ba	5.25	5.10
Mn	7.40	7.85
CN	31.52	31.62
H_2O	9.70	10.22
$2KBaMn(CN)_6, 3Ba(CN)_2, 8H_2O$	100.00	100.00

Mangansilicide. — Zu S. 387 u. 388. — Die von DOERINCKEL (*Z. anorg. Chem.* 50, (1906) 117) ausgeführte Bestimmung der Erstarrungspunkte von Mn-Si-Legierungen (in einer N-Atmosphäre) führte zu folgenden Zahlen:

Gehalt an Si in		Temp. des Beginnes der Krist.	Temp. der eutekt. Krist.	Dauer der eutekt. Krist.		Erhitz.-Geschw. pro Sek.	Abkühl.-Geschw. pro Sek.	Dauer der eutekt. Krist.	Intervall.
At. %	Gew. %			b. Erhitz.	b. Abkühl.				
0	0.0	1244	—	—	—	—	—	—	—
6.0	3.0	1198	—	—	—	—	1.6	—	47
11.0	6.0	1185	—	—	—	—	1.3	—	82
17.7	10.0	—	1085	—	100	—	1.0	100	—
25.5	15.0	1174	1080	50	60	1.5	1.1	68	—
29.1	+ 17.5	1230	1086	40	20	0.6	1.0	22	—
32.6	20.0	1287	1060	20	10	1.7	0.8	16	—
36.0	+ 22.5	1316	—	—	—	—	—	—	—
39.2	+ 25.0	1306	1230	—	10	—	—	8	—
42.4	+ 27.5	1295	1224	—	20	—	—	14	—
45.4	30.0	—	1250	140	160	1.2	1.2	180	—
48.3	+ 32.5	—	1261	150	150	1.1	0.9	150	—
50.0	+ 34.05	1280	—	—	—	—	—	—	—
51.1	35.0	1275	—	—	—	—	—	—	—
56.3	+ 40.0	1215	1140	70	100	0.9	0.6	62	—
61.3	+ 45.0	1165	1145	70	160	1.6	0.7	112	—
66.0	50.0	—	1127	110	190	1.3	0.8	146	—
70.3	55.0	1192	1145	80	110	1.3	0.8	95	—
74.4	+ 60.0	1246	1123	210	230	0.4	0.3	77	—
81.9	70.0	1323	1141	80	90	0.4	0.6	63	—
88.6	+ 80.0	1388	1143	40	50	1.2	0.9	46	—
94.6	90.0	1430	1143	30	40	1.3	0.9	37	—
100.0	100.0	1458	—	—	—	—	—	—	—

Aus dem aus diesen Werten konstruierten Diagramm sowie aus dem Studium der Schliffflächen der Reguli ergibt sich die Existenz der beiden Verbb. Mn_2Si und MnSi, sowie einer Reihe von Mischkristallen vom reinen Mn an bis zu einem Gehalt von 17.7 At. % Si; ferner zeigte die mikroskopische Untersuchung der Reguli mit 37.5 bis 100 % Si das Vorhandensein eines durch schöne Parallelstreifung gekennzeichneten Bestandteils, dessen Zus. sich jedoch nicht bestimmen ließ. Das Silicid $MnSi_2$ d) von LEBEAU existiert nach diesen Untersuchungen nicht. DOERINKEL.

Eine Verb. der Zus. Si_2Mn_3 existiert demnach, entgegen Angaben von GIN (*Compt. rend.* **143**, (1906) 1229), welche dieselbe in einem technischen Prod. gefunden haben wollte, gleichfalls nicht; bereits LEBEAU (*Compt. rend.* 144, 85; *C.-B.* 1907, I, 986) bestritt deren Existenz. Die schönen, geraden, dem polierten Ni ähnlichen Kristalle derselben dürften ein Gemisch darstellen. Sie ritzen Glas, nicht Korund, schmelzen zwischen 1250 und 1300°; D.[15] 6.05. GIN beschrieb auch chemische Eigenschaften derselben, deren Wiedergabe sich nach dem Gesagten erübrigt.

Im Gegensatz zu vielen anderen Mn-Verbb. sind die Silicide stets unmagnetisch. WEDEKIND.

Auf S. 394 ist einzuschieben:

A'. *Manganwolframlegierungen.* — Man erhitzt im H-Strome im SCHLÖSING'schen Ofen die gepulverten und zusammengepreßten Metalle. Auf diese Weise lassen sich nur Legierungen mit weniger als 25 % W erhalten. — 2. Nach dem aluminothermischen Verfahren unter Verwendung von WO_2 und Mn-Oxyden, welchen man soviel WO_3 und MnO_2 beimischt, daß die Rk-Temp. zum Ausschmelzen eines Regulus genügend hoch wird. Man erhält so Reguli mit bis zu 60 % Wolfram. Einen solchen mit 45 % W erhält man z. B. aus 360 g Mn_3O_4, 40 g MnO_2, 100 g WO_2, 100 g WO_3 und 150 g Al. — Die Legierungen sind hart, zerbrechlich, von körnigem Bruch und stahlgrauer Farbe. Unmagnetisch. Mit der Zeit oxydieren sie sich an der Luft unter B. von Manganoxyden. Lösl. in sd. konz. H_2SO_4, besser noch in schmelzendem $KHSO_4$. Verd. SS., auch Essigsäure, greifen bereits in der Kälte energisch an und lassen einen Rückstand, welcher noch das gesamte W enthält und welcher durch Behandeln mit konz. h. SS. vollständig von Mn befreit werden kann. ARRIVANT (*Compt. rend.* **143**, (1906) 594).

Manganmolybdänlegierungen. — Zu S. 397. — 1. Man erhitzt die stark komprimierten, fein gepulverten Metalle im SCHLÖSING'schen Ofen in einem MgO-Schiffchen innerhalb eines Porzellanrohres unter Durchleiten von Wasserstoff. — 2. Man läßt nach dem Thermitverfahren Mn_3O_4 und MoO_2 durch Al, dem etwas MnO_2 beigemengt ist, reduzieren. ARRIVANT (*Compt. rend.* **143**, (1906) 285). — Die Legierungen mit weniger als 30 % Mo sind homogen, brüchig, ritzen Glas mit Leichtigkeit und sind nicht magnetisch. An der Luft sind sie unveränderlich; konz. wie verd. HNO_3 lösen sie vollständig, sd. konz. H_2SO_4, schmelzendes $KHSO_4$, Nitrate und Karbonate zersetzen sie gleichfalls völlig; HFl und HCl greifen rasch an. Ueber die Einw. von Essigsäure und Ammoniumacetat vgl. die folgenden Verbindungen. ARRIVANT.

a) Mn_6Mo. — Beim Behandeln der Legierungen mit weniger als 20 % Mo mit alkohol. Lsgg. von sehr verd. Essigsäure oder Ammoniumacetat. anfangs heftige Rk. kommt bald zum Stillstand, worauf man den Rück- mittels etwas konzentrierterer und warmer S. von beigemischtem [illegible]freit. — Feines Kristallpulv[illegible] [illegible]nzenden Blättchen bestehend. [illegible]28. ARRIVANT.

		Arrivant. Mittel von 5 Analysen.
6Mn	77.46	77.85
Mo	22.54	22.15
Mn_6Mo	100.00	100.00

b) Mn_4Mo. — Wird gewonnen wie a), jedoch aus Legierungen von 22 bis 30 % Mo. Diese Legierungen geben beim Behandeln mit alkohol. Essigsäure nur Mn ab. — Feines, aus glänzenden Kristallkörnern bestehendes Pulver; D.⁰ 7.85. Arrivant.

		Arrivant. Mittel von 5 Analysen.
4Mn	69.62	69.12
Mo	30.38	30.58
Mn_4Mo	100.00	99.70

Eigenschaften der Verbb. a) und b). — Cl greift langsam bereits bei gewöhnl. Temp. an, bei 300° unter Feuererscheinung. H_2O ist bei 100° ohne Einw., beginnt bei 250° zu zersetzen und reagiert heftig bei Rotglut. Starke SS. greifen energisch an, verd. Essigsäure ist wirkungslos, konz. Essigsäure zersetzt die Verb. a). Alkalikarbonate, -nitrate und -bisulfate zersetzen bei Rotglut, $KClO_3$ reagiert fast explosionsartig. Arrivant (*Compt. rend.* **143**, (1906) 285).

c) Mn_2Mo. — Durch Behandeln der Legierungen von 35 bis 44 % Mo mit zehnprozentiger alkohol. Essigsäure. D.⁰ 8.37. Arrivant (*Compt. rend.* **143**, (1906) 464).

		Arrivant.			
2Mn	53.39	53.15	53.20	52.89	53.31
Mo	46.61	46.53	47.03	46.91	46.25
Mn_2Mo	100.00	99.68	100.23	99.80	99.56

d) MnMo. — Aus Legierungen von 43.6 bis 59.3 % Mo durch Erschöpfen mit 5 %iger HCl. — D.⁰ 8.60.

		Arrivant.			
Mn	36.42	36.83	36.00	37.25	35.83
Mo	63.58	63.26	63.60	62.15	63.52
MnMo	100.00	100.09	99.60	99.40	99.35

e) $MnMo_2$. — Aus Legierungen von 64.7 bis 72.3 % Mo durch Extraktion mit HCl. Hier wie bei den obigen Legierungen geht nur Mn in Lsg. D.⁰ 8.70. Arrivant.

		Arrivant.		
Mn	22.26	22.39	21.78	21.87
2Mo	77.74	77.60	78.15	77.76
$MnMo_2$	100.00	99.99	99.93	99.63

Eigenschaften der Verbb. c) bis e). — Stahlgraue, metallisch kristallinische Pulver; unmagnetisch. Ihre B. geschieht unter Kontraktion. — Cl greift bei gewöhnl. Temp. langsam, bei 300° unter Erglühen an. O und S bewirken bei Rotglut Glüherscheinung. Wasserdampf reagiert von 250° ab. An der Luft findet bei gewöhnlicher Temp. keine Oxydation statt. — HCl und HFl greifen c) an, auf d) und e) sind sie selbst in sd. konz. Form wirkungslos. Essigsäure greift auch c) nicht an. — Sd. konz. HNO_3, Königswasser, sd. H_2SO_4 und schmelzende Alkalibisulfate lösen die Verbb. auf. Arrivant.

Die Legierungen mit hohem Gehalt an Mo (solche bis zu 75 % Mo wurden erhalten) bilden homogene Reguli. Die Härte wächst mit dem Mo-Gehalt,

die Brüchigkeit mit dem Mn-Gehalt. Unmagnetisch. Bruch körnig, silberweiß. — Beständig an der Luft. HNO_3 zerstört vollständig unter B. von MoO_3; h. konz. H_2SO_4 löst, desgl. schmelzende Alkalibisulfate. HCl und Essigsäure greifen Legierungen mit weniger als 63 % Mo lebhaft an, solche mit mehr Mo werden nur von HCl angegriffen. ARRIVANT (*Compt. rend.* **143**, (1906) 464).

Auf S. 403, unten, ist einzuschieben:

c') $3K_2O,MnO_2,9MoO_3,6H_2O$. — Eine sd. Lsg. von 4 g K_2MnO_4, 6 g MoO_3 und 1 g $MnSO_4,5H_2O$ wird mit Bromwasser oxydiert, einige Zeit gekocht, das überschüssige MoO_3 abfiltriert und abgekühlt. HALL (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, (1907) 700).

		HALL.		Berechn.	HALL. Gefund.
$3K_2O$	15.93	15.81	MnO	4.00	3.93
MnO_2	4.91	4.77	Glühverlust	6.99	7.12
$9MoO_3$	73.08	73.14 (Diff.)	$6KCl,MnCl_2$	31.32	31.98
$6H_2O$	6.08	6.28	Disp. O.	0.91	0.84
$3K_2O,MnO_2,9MoO_3,6H_2O$	100.00	100.00			

Die Gesamtchloride wurden durch Erhitzen in HCl-Gas bestimmt.

γ) $3[K_2,Mn]O,MnO_2,9MoO_3,7H_2O$. — Zu S. 404, Z. 13 v. u. — Man verwendet verhältnismäßig mehr $MnSO_4$ wie bei Verb. c, β) und oxydiert mit $KMnO_4$. HALL.

		HALL.		Berechn.	HALL. Gefund.
$2.6K_2O$	13.70	13.77	$5.2KCl,1.4MnCl_2$	31.65	31.76
0.4MnO	1.50		MnO	5.59	5.60
MnO_2	4.99		H_2O+O	7.97	8.18
$9MoO_3$	72.74	72.45	Disp. O	0.90	0.90
$7H_2O$	7.07	7.28			
$2.6K_2O,0.4MnO,MnO_2,9MoO_3,7H_2O$	100.00				

Auf S. 407, vor F. ist einzuschieben:

VI. *Baryumpermanganmolybdat.* $3BaO,MnO_2,9MoO_3,12H_2O$. — Durch Umsetzung des obigen Salzes γ) mit $BaCl_2$-Lsg. Gelber, schlecht filtrierbarer Niederschlag. HALL.

	An der Luft getr.	HALL.		Berechn.	HALL. Gefund.
3BaO	22.30	22.53	$3BaCl_2,MnCl_2$	0.77	0.70
MnO_2	4.22	4.28	MnO	3.58	3.45
$9MoO_3$	62.98	62.70 (Diff.)	H_2O+O	36.44	37.00
$12H_2O$	10.50	10.50	Disp. O.	11.27	11.20
$3BaO,MnO_2,9MoO_3,12H_2O$	100.00	100.00			

Auf S. 407, unten, ist einzuschieben:

H'. *Mangan- und Alkalimanganphosphormolybdate.* — a) *Manganphosphormolybdate.* α) $3MnO,P_2O_5,5MoO_3,20H_2O$. — Man suspendiert 9 g frisch gefälltes $MnHPO_4$ (1 Mol.) und 18 g geglühtes MoO_3 (5 Mol.) in k. W., worauf nach 14 Tagen völlige Lsg. eingetreten ist. Nachdem man einen sich später abscheidenden, geringen Rückstand abfiltriert hat, dampft man zur Sirupsdicke ein und fällt mit Alkohol. Bei Anwendung von 3 Mol. $MnHPO_4$ und 10 Mol. MoO_3 erzielt man dasselbe Resultat. — Mikrokristallinischer Nd., seidenglänzend, gelb; fühlt sich wie Thon an. Verliert beim Erhitzen auf 90° Mol. H_2O (19.95 %), bei 100° ein weiteres Mol. (im ganzen 20.98 %) und d bei dieser Temp. ockerfarbig. Bei weiterem Erhitzen verliert es

mehr W. und ist bei 150° wasserfrei (Gesamtverlust 24.40%). — Ll. in W., wl. in A. gibt mit KCl und NH_4Cl die unten beschriebenen Ndd. ARNFELD (*Dissert. Berlin,* 1898, 23).

			ARNFELD.
3MnO	213	14.84	14.64
P_2O_5	142	9.90	10.18
$5MoO_3$	720	50.17	50.28
$20H_2O$	360	25.09	24.90
$3MnO,P_2O_5,5MoO_3,20H_2O$	1435	100.00	100.00

β) $3MnO,P_2O_5,18MoO_3,38H_2O$. — Man fällt die Mutterlauge von *γ*) mit KCl, solange sich noch ein Nd. bildet, filtriert und läßt kristallisieren. — Große, gelbe Kristalle von prismatischem Habitus. In W. mit gelber Farbe lösl.; die Lsg. gibt mit KCl keine Fällung. Verliert bei 90° 19 Mol. H_2O (9.25%), bei 100° 33 Mol. (16.44%), bei 120° 35 Mol. (17.50%), wird bei 150° wasserfrei (Gesamtverlust 18.43%). ARNFELD.

			ARNFELD.	
3MnO	71	5.87	5.80	6.24
P_2O_5	142	3.91	3.62	3.95
$18MoO_3$	2592	71.39	71.94	70.72
$38H_2O$	648	18.83	18.64	19.09
$3MnO,P_2O_5,18MoO_3,38H_2O$	3453	100.00	100.00	100.00

γ) $3MnO,P_2O_5,24MoO_3$,58 bis $60H_2O$. — Man kocht 40 g $MnHPO_4$ mit MoO_3, bis von beiden nichts mehr in Lsg. geht, filtriert, konzentriert und läßt über H_2SO_4 kristallisieren. — Gelbe Kristalle von oktaedrischer Form, an der Luft verwitternd. Ll. in W.; die Lsg. gibt mit KCl einen Nd. — Verliert bei 90° 16.80% H_2O, bei höherem Erhitzen allmählich mehr W., bis es bei 140° wasserfrei ist (Gesamtverlust 21.10%). ARNFELD.

	Berechnet. für $60H_2O$.	für $58H_2O$.	ARNFELD.	
MnO	4.35	4.40	4.43	4.66
P_2O_5	2.90	2.95	3.00	3.11
MoO_3	70.66	71.18	70.37	71.01
H_2O	22.09	21.47	22.29	22.21
	100.00	100.00	100.00	100.00

b) *Ammoniummanganphosphormolybdate.* *α*) $4(NH_4)_2O,MnO,2P_2O_5,10MoO_3,13H_2O$. — Man vermischt eine Lsg. von 21.10 g $5(NH_4)_2O,2P_2O_5,10MoO_3,7H_2O$ (1 Mol.) mit einer solchen von 19.80 g $MnCl_2,4H_2O$ (10 Mol.). Beim Stehen über H_2SO_4 kristallisiert unter Braunfärbung der Lsg. ein prachtvoll ausgebildeter Körper von weißer Farbe und länglich, vierkantiger Form aus. ARNFELD.

			ARNFELD.
$4(NH_4)_2O$	208	9.29	9.38
MnO	71	3.17	3.10
$2P_2O_5$	284	12.69	12.93
$10MoO_3$	1440	64.37	64.10
$13H_2O$	234	10.48	10.49
$4(NH_4)_2O,MnO,2P_2O_5,10MoO_3,13H_2O$	2237	100.00	100.00

β) $(NH_4)_2O,2MnO,P_2O_5,5MoO_3,20H_2O$. — Kalte Lsgg. von 19.10 g $3(NH_4)_2O,P_2O_5,5MoO_3,7H_2O$ (1 Mol.) und 9.90 g $MnCl_2,4H_2O$ (3 Mol.) in je 100 ccm W. werden miteinander gemischt. Aus der gelben Lsg. scheidet sich nach kurzer Zeit ein gelbes, aus mikroskopischen, verfilzten Nadeln bestehendes Salz aus. — Zersetzt sich mit W., löst sich aber klar beim Erhitzen. ARNFELD.

			Arnfeld.	
$(NH_4)_2O$	52	3.67	3.74	
2MnO	142	10.02	9.90	9.62
P_2O_5	142	10.02	9.99	10.62
$5MoO_3$	720	50.84	50.92	50.60
$20H_2O$	360	25.45	23.45	
$(NH_4)_2O,2MnO,P_2O_5,5MoO_3,20H_2O$	1416	100.00	100.00	

c) *Kaliummanganphosphormolybdat.* $3K_2O,2MnO,2P_2O_5,10MoO_3,30H_2O$. — Man vermischt die kalten Lsgg. von 24 g $5K_2O,2P_2O_5,10MoO_3$ (1 Mol.) und 19.80 g $MnCl_2,4H_2O$ (10 Mol.), wobei lediglich Gelbfärbung eintritt. Bereits nach kurzem Stehen über H_2SO_4 entsteht jedoch ein gelber, mikrokristallinischer Nd., mit W. auszuwaschen. — Löst sich in h. W. mit gelber Farbe. Arnfeld.

			Arnfeld.
$3K_2O$	282	10.49	10.56
2MnO	148	5.28	5.16
$2P_2O_5$	284	10.52	10.85
$10MoO_3$	1440	53.62	53.71
$30H_2O$	540	20.09	19.72
$3K_2O,2MnO,2P_2O_5,10MoO_3,30H_2O$	2694	100.00	100.00

Fritz Ephraim.

ARSEN.

Vorkommen. — Zu S. 412, Z. 3 v. u. — In Friedhofserde: POPP (*Z. f. Unters. Nahr. u. Genussmitt.* **14**, 38; *C.-B.* **1907**, II, 1115).

Zu S. 413 ff. — In Reihenfolge der alphabetischen Ordnung ist einzuschieben: Dürkheim. Das W. der Maxquelle enthält 17.4 mg As_2O_3 im Lit., und ist somit nächst der Quelle von Roncegno das stärkste natürliche As-Wasser. Das Quellsediment ist das As-reichste von allen bekannten; es enthält 10.7 % As_2O_3; die Quelle fördert pro Tag 2 kg As_2O_3. EBLER (*Verh. naturhist. Ver. Heidelberg* **8**, 435; *C.-B.* **1907**, I, 1281; *Ber.* **40**, 1807). — Cudowa. 0.002 g im W. der Eugensquelle. — Kreuznach. 0.4 mg $Ca_3(AsO_4)_2$ im Lit. der Viktoriaquelle. — Lausigk. 0.1 mg $As(OH)_3$ im Lit. — Recoaro (Civillina, Italien). 3.9 mg $As(OH)_3$ im Lit. — Srebrenica (Bosnien). 6 mg As_2O_3 im Lit. W. der Guberquelle. Alle diese Angaben aus GLAX (*Lehrb. der Balneotherapie, Stuttgart* 1897 u. 1900). — Liebenzell, 0.2 mg As_2O_5 im Lit. HELL (*Prospekt v. Bad Liebenzell*, 1901); vgl. auch EBLER.

Physikalische Eigenschaften. — Zu S. 419, Z. 27 v. o. — D. 5.87. WIGAND (*Ann. Phys.* [4] **22**, 64; *C.-B.* **1907**, I, 1007).

Zu S. 419, Z. 11 v. u. — Das Brechungsvermögen des As-Dampfes beträgt für die Wellenlänge 546.0 $\mu\mu$: $(\mu-1) \cdot 10^6$: dasselbe ist zwölfmal so groß, wie dasjenige des Wasserstoffs. CUTHBERTSON u. METCALFE (*Proc. Roy. Soc.* **79**, Ser. A. 202; *C.-B.* **1907**, II, 126).

Zu S. 420, Z. 2 v. o. — Spez. Wärme zwischen 0 und 100°: 0.0822. WIGAND.

Zu S. 420, Z. 15 v. u. — D. 4.78. WIGAND.

Zu S. 420, Z. 12 v. u. — Spez. Wärme zwischen 0 und 100°: 0.0840. WIGAND.

Chem. Verhalten. — Zu S. 424, Z. 17 v. u. — Mit fl. Cl reagiert es erst in der Nähe des Sdp. desselben, unter Lichterscheinung und B. weißer Dämpfe von $AsCl_3$. THOMAS u. DUPUIS (*Compt. rend.* **143**, 282; *C.-B.* **1906**, II, 848).

Spektrum. — Zu S. 426, Z. 18 v. u. — HARTLEY (*Proc. Roy. Soc.* **78**, Ser. A. 403; *C.-B.* **1907**, I, 526).

Zu S. 426, Z. 15 v. u. — HERPETZ (*Z. wiss. Phot.* **4**, 185; *C.-B.* **1906**, II, 1105).

Nachweis. — Zu S. 427, Z. 11 v. o. — Nach der Methode von EMICH (*Ann.* **351**, 426; *C.-B.* **1907**, I, 1072) sind am „Sulfidfaden" noch 0.008 bis 0.01 μg, nach dessen „Räucherverfahren" noch 0.012 μg As mikrochemisch nachweisbar.

Quantitative Bestimmung. — Zu S. 427, Z. 25 v. u. — Jodometrisch: KOCH (*Z. anal. Chem.* **46**, 29; *C.-B.* **1907**, I, 668).

Zu S. 428, Z. 11 v. o. — ROSENTHALER (*Z. anal. Chem.* **45**, 596; *C.-B.* **1906**, II, 1523).
Zu S. 428, Z. 32 v. u. — THOMSON (*Chem. N.* **94**, 156; *C.-B.* **1906**, II, 1583).
Zu S. 428, Z. 22 v. u. — Das As des Spiegels kann auch titrimetrisch bestimmt werden. BERNTROP (*Chem. Weekblad* **3**, 315; *C.-B.* **1906**, II, 156).
Zu S. 428, Z. 8 v. u. — LAMPÉN (*Chem. Ind.* **30**, 128; *C.-B.* **1907**, I, 1224).
Zu S. 428, Z. 2 v. u. — KLEINE (*St. u. Eisen* **26**, 664; *C.-B.* **1906**, II, 626).
Zu S. 429, Z. 2 v. o. — In Erzen: LOW (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, (1906) 1715; *C.-B.* **1907**, I, 505).
Zu S. 429, Z. 12 v. o. — GOOCH u. PHELPS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **22**, (1906) 488; *Z. anorg. Chem.* **52**, 292; *C.-B.* **1907**, I, 759).
Zu S. 429, Z. 31 v. u. — TARUGI u. BIGAZZI (*Gazz. chim. ital.* **36**, I, 359; *C.-B.* **1906**, I, 630); SJOLLEMA u. VAN'T KRUYS (*Chem. Weekblad* **4**, 547; *C.-B.* **1907**, II, 1115).
Zu S. 429, Z. 17 v. u. — GOLDSCHMIEDT (*Z. Oesterr. Apoth. Ver.* **45**, 375; *C.-B.* **1907**, II, 740).

AsH_3. *Arsenwasserstoff.* — Zu S. 432, Z. 27 v. o. — Nach RECKLEBEN ist die Verwendung von Cu ganz unbedenklich. — Ueber die Einw. verschiedener anderer Metalle vgl. auch THOMSON (*Chem. N.* **94**, 156; *C.-B.* **1906**, II, 1583); CHAPMAN (*The Analyst* **32**, 247; *C.-B.* **1907**, II, 740). — Bei dem Citat von CHAPMAN u. LAW ist noch einzufügen: (*Z. angew. Chem.* **20**, 67; *C.-B.* **1907**, I, 667). — Nach LOCKEMANN (*Z. angew. Chem.* **19**, 1362; *C.-B.* **1906**, II, 709) ist Zn, welches in $CuSO_4$ verkupfert wurde, am aktivsten; solches gestattet noch den Nachweis von 0.0001 mg As, während platiniertes Zn nur 0.001 mg As nachzuweisen erlaubt.

Zu S. 432, Z. 19 v. u. — Zum Trocknen des nach MARSH zu prüfenden Gases darf KOH, Natronkalk und gekörntes $CaCl_2$ nicht benutzt werden, da dieselben eine, wenn auch nicht sehr starke, zersetzende Wirkung ausüben. Vgl. auch S. 436. RECKLEBEN, LOCKEMANN u. ECKARDT (*Z. anal. Chem.* **46**, (1907) 671).

Zu S. 432, Z. 19 v. u. — Man darf zur MARSH'schen Probe niemals ein Stück Zn benutzen, welches bereits zu dem gleichen Zwecke gedient hatte, da sich das Zn mit As legiert und dann auch bei Abwesenheit des letzteren in der zu prüfenden Lsg. Rk. auf As gibt. VITALI (*Boll. Chim. Farm.* **46**, 89; *C.-B.* **1907**, I, 1095).

Zu S. 434 ff. — Sowohl 3 %iges wie 30 %iges H_2O_2 oxydieren erst nach mehr als dreistündigem Schütteln vollständig. — Konz. NH_3-Lsg. zersetzt unvollkommen unter Abscheidung von As. — Wss. Halogenwasserstoffsäuren wirken nicht oder erst nach längerer Zeit ein. — Rauchende HNO_3 zersetzt zwar vollständig, jedoch nicht augenblicklich. — $K_4Fe(CN)_6$ reagiert in neutr. Lsg. sehr langsam, in alkal. Lsg. viel energischer. — Bleiacetatlsg. von 5 % absorbiert AsH_3 bei mehrstündigem Schütteln vollkommen, wobei die Rk. ähnlich verläuft, wie mit $AgNO_3$. RECKLEBEN, LOCKEMANN u. ECKARDT (*Z. anal. Chem.* **46**, (1907) 671).

Zu S. 435 u. 436. — Ueber die Rk. mit Chlorwasser und Bromwasser vgl. auch RECKLEBEN, LOCKEMANN u. ECKARDT. — NaOCl und $Ca(OCl)_2$-Lsg. absorbiert AsH_3 leicht und vollständig; die Rk. verläuft nach: $AsH_3 + 4HClO = H_3AsO_4 + 4HCl$; ist überschüssiges Cl vorhanden, so können Nebenrkk. eintreten. — Mit HJO_3 verläuft die Rk. in der von RECKLEBEN u. LOCKEMANN angegebenen Weise quantitativ, desgl. mit HJO_4 nach: $AsH_3 + 4HJO_4 = H_3AsO_4 + 4HJO_3$. — Die Rk. mit $HBrO_3$ erfolgt nicht nach der S. 436 angegebenen Gleichung, sondern nach: $5AsH_3 + 8HBrO_3 = 5H_3AsO_4 + 8Br + 4H_2O$. RECKLEBEN, LOCKEMANN u. ECKARDT.

Zu S. 436, Z. 11 v. u. — Nitrithaltiges KOH zersetzt AsH_3 leicht unter B. einer grauen Kruste von As. Dies kann zu Irrtümern beim MARSH'schen As-Nachweis führen, wenn man das AsH_3 über solches KOH leitet. BOZENHARDT (*Ap. Ztg.* **21**, 580; *C.-B.* **1906**, II, 490).

Zu S. 437, Z. 4 v. o. — Anstatt „*Chem. Ztg.* **1890**, 14" lies „*Chem. Ztg. Rep.* **1890**, 14".
Zu S. 437, Z. 6 v. o. — Anstatt „sowohl" lies „sehr verd.".
Zu S. 438, Z. 4 v. o. — Nach RECKLEBEN, LOCKEMANN u. ECKARDT verläuft neben der LASSAIGNE'schen Gleichung noch eine zweite Rk.: $AsH_3 + 3AgNO_3 = Ag_3As + 3HNO_3$ beim Arbeiten in neutraler Lsg., und zwar tritt diese letztere Rk. um so mehr hervor, je konzentrierter die Lsg. ist. Man kann auch annehmen, daß primär nur diese zweite Rk. vor sich geht, daß dann aber das gebildete Ag_3As weiter reagiert nach: 1) $Ag_3As + 3AgNO_3 = Ag_3As,3AgNO_3$ und 2) $Ag_3As + 3AgNO_3 + 3H_2O = 6Ag + As(OH)_3 + 3HNO_3$; ob der Verlauf nach 1) oder 2) stattfindet, hängt von der Konz. und der Dauer des Ver-

suches ab. — In alkal. Lsg. tritt noch eine dritte Rk. hinzu: $As(OH)_3 + 2AgNO_3 + H_2O = H_3AsO_4 + 2Ag + 2HNO_3$, bzw.: $AsH_3 + 6AgNO_3 + 3H_2O = 6Ag + H_3AsO_3 + 6HNO_3$ oder auch: $AsH_3 + 8AgNO_3 + 4H_2O = 8Ag + H_3AsO_4 + 8HNO_3$. Letztere Gleichung vollzieht sich beim Kochen vollständig, so daß dann die Rk. im ganzen nach: $AsH_3 + 8AgNO_3 + 11NH_3 + 4H_2O = (NH_4)_3AsO_4 + 8Ag + 8NH_4NO_3$ verlaufen ist, was zur gewichtsanalytischen Bestimmung des AsH_3 benutzt werden kann. Reckleben, Lockemann u. Eckardt.

S. 438, Z. 16 v. u. — Goode u. Perkin (*J. Soc. Chem. Ind.* 25, 507; *C.-B.* 1906, II, 630).

As_2O_3. *Arsentrioxyd.* — Zu S. 445, Z. 1 v. o. — Die daselbst befindliche Gleichung muß lauten: $As_2O_3 + 9NaOH + 3SiHCl_3 = 9NaCl + 3Si(OH)_4 + As_2$.

S. 448, Z. 11 v. o. — In Chinolin ziemlich ll. Beckmann u. Gabel (*Z. anorg. Chem.* **51**, 236; *C.-B.* **1906**, II, 1804).

Arsenite. — Zu S. 452, Z. 19 v. o. — Der Verlauf der Oxydation von As_2O_3 durch CrO_3 läßt sich wiedergeben durch die Formel: $v^2 = dx/dt = K(a-x)c^{0.9} \cdot d^{1.4}$. Für die Temp. 0° beträgt K im Mittel 83.10−8. Der ungewöhnlich kleine Temp.-Koeffizient beträgt für die Temp. von 0 bis 10° 1.3. Durch Zusatz von KJ wird die Oxydation verzögert, und zwar in einer Weise, welche durch primäre Entstehung eines Zwischenoxydes ihre Erklärung finden könnte. de Lury (*J. of Phys. Chem.* **11**, 47, 54; *C.-B.* **1907**, I, 1484); hierzu auch Miller (*J. of Phys. Chem.* **11**, 9; *C.-B.* **1907**, I, 1485).

As_2O_5. — Zu S. 455, Z. 10 v. o. — Gibt mit fl. NH_3 eine Verb. $As_2O_5,3NH_3$, vgl. unten.

H_3AsO_4. — Zu S. 457, Z. 3 v. u. — Die Dissoziation in verd. Lsg. entspricht dem Ausdruck: $\frac{H^{\cdot} \cdot H_2AsO_4}{H_3AsO_4} = 0.005$. Luther (*Z. Elektrochem.* **13**, 294; *C.-B.* **1907**, II, 282).

Auf S. 466 ist einzuschieben:

G. $As_2O_5,3NH_3$. Vielleicht $(NH_4O)_2As_2O_3NH$. Imidodimetaarsensaures Ammonium. — Man behandelt As_2O_5 im Einschlußrohr bei gewöhnl. Temp. mit fl. NH_3. — Weiße, sich mit der Zeit fest zu Boden setzende Verb. Durch Behandeln mit einer ammoniakal. Lsg. von PbJ_2 können die NH_4-Gruppen teilweise durch Pb ersetzt werden. Rosenheim u. Jacobsohn (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 307).

		Rosenheim u. Jacobsohn.		
As_2O_5	81.86	80.32	82.14	
$3NH_3$	18.14	15.45	16.46	17.52
$As_2O_5,3NH_3$	100.00			

Arsensulfid. — Zu S. 466, Z. 33 v. u. — Die Bestimmung der Schmelz- und Umwandlungspunkte von As-S-Gemischen gab folgende Resultate:

Mol.-% As:	0.00	0.21	1.70	2.38	5.80	7.79	10.70	40.07	43.92
Anfang des Schmelzens:	119.0°	118°	117.4°	116.6°	114.5°	113.5°	112.0°	300°	279°
Ende des Schmelzens:	119.0°	118°	117.7°	116.9°	115.5°	114.5°	113.0°	300°	293°
Umwandlungstemp.:								170°	140°

Mol.-% As:	50.05	54.88	57.12	63.23	69.18	74.08	91.14
Anfang des Schmelzens:	308°	307°	305°	255.5°	261.5°	294°	466°
Ende des Schmelzens:	308°	308.5°	308°	232°	268°	301°	476°
Umwandlungstemp.:	267°		260°				

Distektische Punkte liegen im Erstarrungsdiagramm nur bei den Zuss. As_2S_2 und As_2S_3. Die Schmelzen der Gemische mit 20 bis 60 Gew.-% As sind außerordentlich zähe und kristallisieren überhaupt nicht. Mischkristalle existieren zwischen As und schwarzem As_2S_2, vielleicht auch zwischen S und As_2S_3. Borodowski (*Sitzungsber. d. naturf. Ges., Dorpat* **14**, 159; *C.-B.* **1906**, II, 297).

As_4S_3 — Zu S. 467, Z. 9 v. o. — Von SCACCHI in zwei Modifikationen bei einer Solfatara aufgefunden und als Dimorphin bezeichnet. Prismatisch und pyramidal; bildet bei der Sublimation im Vakuum Tafeln, beim Kristallisieren aus CS_2 dagegen kleine rhombische Säulen. a : b : c = 0.58787 : 1 : 0.88258. Letztere besitzen D.[19] 2.6, positive mäßig starke Doppelbrechung, kaum erkennbaren Dichroismus; spröde, leicht zu zerdrücken. KRENNER (*Z. Kryst.* 43, 476; *C.-B.* 1907, II, 666).

As_2S_2. — Zu S. 467, Z. 23 v. u. — Zur Reindarstellung erhitzt man die Rohschmelze der ber. Mengen As und S mit der gleichen Menge wss. K_2CO_3-Lsg. von 10 % im zugeschmolzenen Rohr auf 150 bis 300°, bis die Lsg. homogen ist; beim Erkalten kristallisieren dann schwarze Nadeln. BORODOWSKI.

Zu S. 467, Z. 19 v. u. — Aus der auf S. 1123 unter „*Arsensulfid*" gegebenen Tabelle geht hervor, daß sich zwei verschiedene Modifikationen von As_2S_2 bilden können. Die bei niederen Tempp. beständige, rote, D.[19] 3.506 verwandelt sich bei 267° in eine schwarze, D.[19] 3.254, Schmp. 307°, Sdp.[760] 565°. BORODOWSKI.

As_2S_3. *Arsentrisulfid.* — Zu S. 469, Z. 23 v. o. — 4. Durch langsame Einw. von CS_2-Dämpfen auf As_2S_3 unterhalb 170°. Oberhalb dieser Temp., bei 220 bis 260° entsteht nach dieser Methode eine rote Form. Die Existenz zweier verschiedener Formen zeigt sich auch aus den Umwandlungspunkten in obiger Tabelle. BORODOWSKI.

Zu S. 469, Z. 6 v. u. — Die Löslichkeit des gefällten in W. von 18° beträgt 2.1×10^{-6} Mol. pro Lit. WEIGEL (*Z. physik. Chem.* 58, 293; *C.-B.* 1907, I, 794).

Zu S. 472, Z. 10 v. o. — $Na_2B_4O_7$ in 2 %iger Lsg. löst As_2S_3 in der Kälte langsam, in der Hitze rasch; die Lsg. wird durch Zugabe von SS. nicht quantitativ gefällt, wenn nicht noch H_2S eingeleitet wird. MATERNE (*Bull. soc. chim. Belg.* 20, 46; *C.-B.* 1906, II, 557).

Zu S. 474, Z. 18 v. o. — Im Ultramikroskop erscheinen alle Lsgg. von As_2S_3 unabhängig von ihrer Bereitungsweise gleich; mit der Verd. der Stammlsg. sinkt die Auflösbarkeit stark, so daß man bei genügender Vergrößerung der Verd. molekulare Zerteilung bewirken könnte. BILTZ und GEIBEL (*Ges. Wiss. Göttingen* 1906, 141; *C.-B.* 1906, II, 852).

Sulfarsenate. — Zu S. 482, Z. 10 v. o. — Ueber Einw. verschiedener Schwermetallsalze auf Na_3AsO_4: HEUBACH (*Dissert. Berlin* 1890).

$AsCl_3$. — Zu S. 495, unten. — Die Konstante für die Mol.-Gew.-Best. in sd. $AsCl_3$ beträgt, mit Anthracen ermittelt, 73. SnJ_4, SbJ_3, AsJ_3 sowie As_4O_6 zeigen nach dieser Methode in $AsCl_3$ sehr erheblich zu niedrige Mol.-Gewichte, was außer auf Dissoziation auch auf der B. chemischer Verbb. zurückzuführen sein dürfte; die Jodide lösen sich in $AsCl_3$ in der Hitze mit gelber bis gelbroter Farbe, die beim Erkalten violett wird. Schwefel zeigt in sd. $AsCl_3$ das normale Mol.-Gew. S_8. BECKMANN (*Z. anorg. Chem.* 51, (1906) 109).

Zu S. 497, Z. 7 v. u. — N_4S_4 liefert kein Additionsprod. DAVIS (*J. Chem. Soc.* 89, (1906) 1575; *C.-B.* 1907, I, 223).

AsJ_2. — Zu S. 504, oben. — Das nach der Siedepunktsmethode in CS_2 bestimmte Mol.-Gew. entspricht der Formel As_2J_4. — Die Substanz

wird in der Kälte weder von konz. H_2SO_4, noch von rauchender HNO_3 angegriffen, letztere oxydiert beim Erwärmen. Pyridin löst AsJ_3 und hinterläßt As; sd. Essigsäure wirkt lösend; beim Abkühlen dieser Lsg. scheidet sich eine inhomogene Substanz ab, wahrscheinlich zum größten Teil aus einem Derivat des AsJ_3 bestehend. HEWITT und WINMILL (*J. Chem. Soc.* **91**, 962; *C.-B.* **1907**, II, 439).

$(AsO)H_5C_4O_6$. — Zu S. 512. — As_2O_3 löst sich auch beim Kochen ziemlich schwer in $H_6C_4O_6$; vorteilhaft löst man zuerst As_2O_3 in sd. W. und fügt dann die ber. Menge $H_6C_4O_6$ hinzu. Läßt sich infolge starker Hydrolyse nicht kristallisiert erhalten. Die Größe der Hydrolyse geht daraus hervor, daß die Drehung in $^1/_{16}$ n. Lsg. mit derjenigen der freien $H_6C_4O_6$ fast identisch ist. — Drehung im 2 dcm-Rohr bei 18°:

Verdünnung:	$^1/_2$ norm.	$^1/_4$ norm.	$^1/_8$ norm.	$^1/_{16}$ norm.
$[a]_D$	4.74	1.89	0.76	0.32
$[a]_D$, ber. auf Weinsäure:	31.6	25.2	20.3	17.1

GROSSMANN (*Z. physik. Chem.* **57**, (1907) 545).

$(NH_4)AsO.H_4C_4O_6,0.5H_2O$. — Zu S. 513, Z. 4 v. u. — HÄDRICH übersah, daß die Lsg. Mutarotation zeigt. In verd. Lsgg. besonders tritt mit der Zeit sehr erhebliche Verminderung der Drehung auf. — Setzt man zu der Lsg. Basen oder SS., so tritt Spaltung der komplexen Moll. ein, was sich durch die Aenderung der Drehung bemerkbar macht. GROSSMANN.

$AsCl_3,3C_6H_5NH_2$. — Zu S. 514, Z. 21 v. o. — Weiße Kristalle, aus A. umkristallisierbar. Im Gegensatz zu SCHIFF's Angaben schmilzt es nicht; im Vakuum sublimiert es unter teilweiser Zers. bei 205°. — HCl zerlegt in die Komponenten. LEEDS (*J. Am. Chem. Soc.* **3**, 112; *J. B.* **1882**, 500; *Ber.* **15**, (1882) 1765 (Ref.)).

Auf S. 527 ist einzuschieben:

I'. Rubidium, Arsen und Sauerstoff. — A. *Rubidiumarsenit.* $RbAsO_2$. — Aus der wss. Lsg. molekularer Mengen von As_2O_3 und Rb_2CO_3 beim Verdunsten im Vakuum. Die verbleibende, sirupöse M. wird im Vakuum auf Thon gebracht. — Weißes, amorphes, wasserfreies Pulver, lösl. in W., unl. in Alkohol. Oxydiert sich beim Erwärmen sowie in Lsg. zu Arsenat. Reagiert alkalisch. BOUCHONNET (*Compt. rend.* **144**, (1907) 641).

B. *Rubidiumarsenate.* a) $Rb_3AsO_4,2H_2O$ (*Trirubidiumarsenat*). — Man neutralisiert eine wss. Lsg. von H_3AsO_4 mit RbOH unter Verwendung von Blau C. L. B. als Indikator. — Kristallisiert schwierig; die beim Verdunsten über KOH verbleibenden noch feuchten Kristalle werden über P_2O_5 auf Thon völlig getrocknet. Weiße, sehr hygroskopische Blättchen. — Enthält zwei Mol. H_2O, welche es oberhalb 100° verliert; reagiert gegen Lackmus, Methylorange und Phenolphtalein alkalisch; zieht aus der Luft CO_2 an. BOUCHONNET.

b) Rb_2HAsO_4,H_2O (*Dirubidiumarsenat*). — Aus berechneten Mengen von c) und RbOH. Die Lsg. wird im Vakuum zuerst über KOH, dann über P_2O_5 verdunstet. Weiße Blättchen. Verliert das Kristallwasser bei 100°, gibt bei 150° $Rb_4Sb_2O_7$, schmilzt bei dunkler Rotglut und verliert dabei O und As_2O_3. Sehr hygroskopisch, ll. in W., unl. in Alkohol. Absorbiert aus der Luft CO_2, besonders in Lsg. Reagiert gegen Lackmus und Phenolphtalein neutral. BOUCHONNET.

c) RbH_2AsO_4 (*Monorubidiumarsenat*). — 1. Man löst die Schmelze der

berechneten Mengen $RbNO_3$ und As_2O_5 in W. und läßt im Vakuum kristallisieren. — 2. Man neutralisiert eine wss. Lsg. von Rb_2CO_3 mit H_3AsO_4 gegen Methylorange und läßt kristallisieren. — Nach 1) tafelförmige Kristalle; nach 2) sternförmig gruppierte, seidenglänzende Nadeln. Kristallwasserfrei. Ll. in W., nicht hygroskopisch. Schmilzt bei Rotglut und erstarrt zu einer strahligen, milchweißen M. von $RbAsO_3$, die sich weniger leicht in W. löst und bei höherer Temp. unter Abgabe von O und As_2O_3 Zers. erleidet. — Die wss. Lsg. reagiert neutral gegen Heliantin und Phenolphtalein, sauer gegen Lackmus. BOUCHONNET.

Natriumarsenate. — Zu S. 532, Z. 24 v. o. — H_3AsO_4 (fest) + Na (fest) = H (gasförm.) + NaH_2AsO_4 (fest) + 57.15 Kal. — NaH_2AsO_4 (fest) + Na (fest) = H (Gas) + Na_2HAsO_4 (fest) + 45.87 Kal. — Na_2HAsO_4 (fest) + Na (fest) = H (gasförm.) + Na_3AsO_4 (fest) + 40.76 Kal. BAUD u. ASTRUC (*Compt. rend.* **144**, 1345; *C.-B.* **1907**, II, 576).

e) $NaAsO_4$. — Zu S. 535, Z. 2 v. u. — Man löst 50 g Na_2HAsO_4 in einem Gemisch von 2000 g W. und 2000 g A. und trägt allmählich 100 g Na_2O_2 ein. Amorphe Fällung, aus deren Filtrat noch ein Teil des Salzes kristallisiert erhalten wird. ALVAREZ (*Ann. chim. anal. appl.* **11**, 401; *Chem. N.* **94**, 269; *C.-B.* **1907**, I, 86).

$Na(AsO)H_4C_4O_6$. — Zu S. 549. — Enthält 2.5 Mol. Kristallwasser. — Bezüglich der Drehung gilt das für die NH_4-Verb. (vgl. oben) Gesagte. GROSSMANN.

$Ca_3(AsO_4)_2$. — Zu S. 568, Z. 21 v. u. — Die Fällung von Na_3AsO_4 mit $CaCl_2$ oder $Ca(NO_3)_2$ ist nicht quantitativ; durch Zugabe von überschüssigem $Ca(OH)_2$ kann jedoch sämtliches As zum Ausfallen gebracht werden. PICKERING (*J. Chem. Soc.* **91**, 307; *C.-B.* **1907**, I, 1306).

Arsensilicid. — Zu S. 586, Z. 2 v. o. — Lies: $AsSi_3$, anstatt $AsSi_6$. Zu S. 586, Z. 18 v. o. — Lies: 5Si, anstatt 6Si.

MnAs. — Zu S. 637, Z. 20 v. u. — Erhitzt man das unmagnetische MnAs, so wird es magnetisch infolge Ueberganges in eine Verb. Mn_2As. WEDEKIND (*Ber. Dtsch. Phys. Ges.* **4**, 412; *Physikal. Z.* **7**, 805; *C.-B.* **1907**, I, 936).

Fritz Ephraim.

ANTIMON.

Vorkommen. — Zu S. 645, Z. 23 v. o. — Dürkheim. Spuren im Ocker der Maxquelle. Ebler (*Verh. naturhist. Ver. Heidelberg*, **8**, 435; *Ber.* **40**, 1807; *C.-B.* **1907**, I, 1281).

Chemisches Verhalten. — Zu S. 660, Z. 23 v. u. — Mit fl. Cl reagiert Sb nicht. Thomas u. Dupuis (*Compt. rend.* **143**, 282; *C.-B.* **1906**, II, 848).

Spektrum. — Zu S. 663, Z. 25 v. o. — Hartley (*Proc. Roy. Soc.* **78**, Ser. A., 403; *C.-B.* **1907**, I, 526 (Funkenspektrum)).

Analytisches. I. *Qualitatives.* — Zu S. 664, Z. 7 v. o. — Nach der mikrochemischen Methode von Emich (*Ann.* **351**, 426; *C.-B.* **1907**, I, 1072) sind am „Sulfidfaden" noch 0.001 μ g, nach dem „Räucherverfahren" noch 0.008 μ g Sb nachweisbar.

II. *Quantitatives.* — Zu S. 665, Z. 23 v. u. — Mittels Bromat, Rowell (*J. Soc. Chem. Ind.* **25**, 1181; *C.-B.* **1907**, I, 759); Duncan (*Chem. N.* **95**, 49; *C-B.* **1907**, I, 1073).

Zu S. 665, Z. 6 v. u. — Dormaar (*Chem. Weekblad* **4**, 55; *C.-B.* **1907**, I, 759; *Z. anorg. Chem.* **53**, 349; *C.-B.* **1907**, II, 95); Foerster u. Wolf (*Z. Elektrochem.* **13**, 205; *C.-B.* **1907**, II, 180).

Zu S. 666, Z. 20 v. o. — Materne (*Bull. soc. chim. Belg.* **20**, 46; *C.-B.* **1906**, II, 557).

Zu S. 666, Z. 21 v. o. — 7. Durch Ueberführung in einen Sb-Spiegel und Vergleich desselben mit einem solchen von bekanntem Sb-Gehalt. Sanger u. Gibson (*J. Soc. Chem. Ind.* **26**, 585; *Z. anorg. Chem.* **55**, 205; *C.-B.* **1907**, II, 1014).

Zu S. 666, Z. 27 v. o. — Beckmann (*Z. angew. Chem.* **20**, 997; *C.-B.* **1907**, II, 356).

Zu S. 666, Z. 31 v. u. — In Erzen: Low (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, (1906) 1715; *C.-B.* **1907**, II, 505).

Zu S. 666, Z. 4 v. u. — Low (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 66; *C.-B.* **1907**, I, 991.

Antimontrisulfid. Sb_2S_3. — Zu S. 705, Z. 27 v. o. — Das gefällte löst sich in einem Liter W. von 18° zu 5.2×10^{-6} Mol. Weigel (*Z. physik. Chem.* **58**, 293; *C.-B.* **1907**, I, 794).

Zu S. 711, Z. 23 v. o. — Löst sich in w. Lsg. von $Na_2B_4O_7$ wenig, in k. Lsg. noch weniger (Unterschied von As_2S_3). Materne (*Bull. soc. chim. Belg.* **20**, 46; *C.-B.* **1906**, II, 557).

Zu S. 712, Z. 2 v. o. — Kermes: Bougault (*J. Pharm. Chim.* [6] **25**, 183; *C.-B.* **1907**, I, 1285).

$SbFl_5$. — Zu S. 733. — Man kondensiert in einer Pt-Retorte 200 g HFl und gibt in langsamem Strahl 150 g $SbCl_5$ hinzu. Die HCl-Entw. ist anfangs sehr stark, später geringer; sobald sie nachläßt, befestigt man auf dem stets in Kältemischung stehenden Rk.-Gefäß ein Kühlrohr aus Pt, welches oben durch eine Kupferkapsel verschlossen ist, die nur durch eine

feine Oeffnung der HCl Austritt gewährt. Zum Dichten der Verbb. kann Schwefel verwandt werden. Der Rückflußkühler ist mit Eis zu füllen und mittels Holz gegen zu rasche Wärmeabgabe zu isolieren. Nach mehrstündigem Stehenlassen des Apparates in der Kälte wird die Retorte sehr langsam und stetig, nicht sprungweise, erwärmt; die HCl-Entw. hört bei 40 bis 50° auf, worauf man die Temp. etwas rascher auf 75 bis 80° steigen läßt. Sobald die nun eintretende HFl-Entw. beginnt, ist die Temp. nicht mehr zu steigern; erst wenn die Entw. der HFl wieder nachläßt, erhöht man die Temp. durch ganz langsames Erwärmen im Laufe mehrerer Stunden auf 100°. Nun ersetzt man das die Retorte umgebende W.-Bad durch ein Oelbad, das Eis im Kühler durch W., und wärmt innerhalb einer halben Stunde auf 150° an. Nach dem Umfüllen des Rückstandes in einen Fraktionierkolben aus Pt destilliert man denselben aus einem auf 170 bis 220° heißen Oelbade ab, und hebt das Destillat in einer Pt-Flasche unter vorzüglichem Ausschluß von Feuchtigkeit auf; Paraffin darf zur Dichtung des Stopfens nicht verwendet werden. RUFF (*Ber.* **39**, (1906) 4310).

Sdp. 149 bis 150° (hiernach die Angabe auf S. 733 zu korrigieren!).

Verhalten gegen anorganische Substanzen. — Reagiert nicht mit Cl; mit Br entsteht die Verb. $SbFl_5,Br$ (vgl. S. 1130); mit J entstehen mehrere Additionsprodd. (vgl. S. 1130). Schwefel bildet die Verb. $SbFl_5,S$ (vgl. S. 1130). P reagiert unter Feuererscheinung und B. eines dicken, gelblichen Dampfes, welcher sich als festes Sublimat absetzt. — Trockene Metalle sind indifferent, Na verbrennt jedoch beim Erwärmen. As reagiert nicht, Sb-Staub reduziert zu $SbFl_3$. — In trockener Luft oder CO_2 verdampft $SbFl_5$ völlig ohne Rk. Mit wenig W. entsteht das Hydrat $SbFl_5,2H_2O$ (vgl. S. 734), mit mehr W. entsteht unter Zischen eine klare Lsg., welche sich beim Kochen nicht trübt. Dieselbe wird durch H_2S oder KJ erst bei höherer Temp. zersetzt, bei 100° jedoch nach zwölf Stunden noch nicht vollkommen. NaOH und Na_2CO_3 geben allmählich, bei Zusatz von A. quantitativ, $Na_2H_2Sb_2O_7$. Beim Verdampfen hinterbleibt zunächst ein gummöses Hydrat, welches beim Erhitzen, auch im Vakuum, H_2O und HFl abgibt und Sb_2O_5 hinterläßt. (Vgl. die Angabe von MARIGNAC, S. 733.) — H_2S-Gas liefert S, HFl, $SbFl_3$ und ein Antimonsulfofluorid. — NH_3 liefert die Verb. $Sb_2Fl_5(NH_3)_3$ (vgl. S. 1129). Schwefelstickstoff reagiert unter schwachem Verpuffen und Ausscheidung eines in der Kälte erstarrenden Oeles. — Chlorschwefel mit 80% Cl reagiert in der Kälte anfangs langsam, später unter Erwärmung ohne Gasentw. Die M. wird fest, während sich an den Wänden gelbe ölige Tröpfchen bilden, die beim Reiben erstarren. — PCl_3 reagiert in der Kälte nicht und mischt sich nicht mit $SbFl_5$. Bei Zimmertemp. tritt plötzlich sehr heftige Entw. von HCl und PFl_3 ein. — P_2O_5 gibt beim Erwärmen $POFl_3$. — As_2S_3 löst sich mit tiefblauer Farbe. $AsCl_3$ gibt eine weiße Kristallausscheidung, doch wurde keine Mischung gefunden, welche, einmal erstarrt, wieder einheitlich schmolz. Wahrscheinlich wird das $AsFl_3$ z. T. weiter fluoriert und gibt dann mit $SbFl_5$ Doppelverbb. Ein Gemisch von $AsFl_3$, Br und $SbFl_5$ liefert $AsFl_5$ (vgl. S. 492). — $SbFl_3$ gibt Doppelverbb. (vgl. S. 734). — KFl bewirkt allmähliches Erhärten unter B. von $KFl,SbFl_5$ (vgl. S. 792). — $PbFl_2$ sowie PbO_2 sind wirkungslos; ersteres löst sich nicht auf. — $BiFl_3,3HFl$ verhält sich wie $PbFl_2$ und reagiert auch bei Zugabe von Br oder Cl nicht. — $SiCl_4$ gibt schon in der Kälte starke Gasentw. unter B. von $SiFl_4$. — $TiCl_4$ reagiert ebenso, das $TiFl_4$ hinterbleibt als gelbe Masse. Auch $SnCl_4$ entwickelt HCl während das Gemisch dunkel, dick und fest wird. — SiO_2 gibt beim Erwärmen $SiFl_4$ und Sb_2O_3. — CrO_2Cl_2 gibt eine gasförmige, gelbe, gegen Feuchtigkeit sehr empfindliche Verb., vielleicht

CrO_2Fl_2. — WFl_6 gibt in lebhafter Rk. WFl_6. — $MoCl_5$ löst sich in der Kälte ohne Rk., erst über 100° entsteht $MoFl_5$ und sich zersetzendes $SbCl_5$; bei 220° destilliert eine harzige, braune M., welche keine konstanten Analysenzahlen liefert; auch bei Ggw. von Cl oder Br wurde kein besseres Ergebnis erhalten.

Verhalten gegen organische Substanzen. — Filtrierpapier, Holz, Kautschuck, Kork werden sofort angegriffen, bei Zutritt der Luftfeuchtigkeit werden sie verkohlt. Mit Benzol sowie mit Ae. entw. sich unter heftiger Rk. HFl; beide Körper lassen schwarze, schmierige Rückstände. Aceton gibt unter Erwärmung einen Nd., A., Eisessig, Essigäther erwärmen sich und färben sich allmählich braun. — CS_2 gibt ohne Gasentw. unter lebhafter Rk. einen festen, gelben, stark hygroskopischen Körper. Petroläther bildet ein schwarzes, schmieriges Harz, Toluol einen schwarzen Nd. und eine rötliche Flüssigkeit. — $CHCl_3$ gibt schon in der Kälte heftige Gasentw. unter B. flüchtiger Fluoride; ebenso CCl_4 bei 45°; das aus letzterem entstehende Gas ist wahrscheinlich CCl_3Fl. Vgl. S. 731, Z. 5 v. u. Ruff (*Ber.* **39**, (1906) 4310).

Auf S. 735 ist einzuschieben:

A'. $SbFl_3,2NH_3$. *Ammoniak-Antimontrifluorid.* — Entsteht bei Einw. von fl. NH_3 auf $SbFl_3$. Die anfänglich unter geringer Erwärmung einsetzende Rk. ist erst nach einigen Wochen beendet. — Gelbes, lockeres Pulver, wl. in fl. NH_3. Gibt an feuchter Luft, ohne zu zerfließen, NH_3 ab und färbt sich dabei weiß. Die Zus. entspricht bei Zimmertemp. der Formel $2NH_3,SbFl_3$, bei 50° enthält der Körper nur 1.65 und bei 100° 1.55 Mol. NH_3; im Vakuum bei 100° enthält er auf 1 Mol. $SbFl_3$ nur 0.63 Mol. NH_3. Ruff (*Ber.* **39**, (1906) 4326).

		Ruff.
$SbFl_3$	83.9	84.1
$2NH_3$	16.1	16.0
$SbFl_3,2NH_3$	100.0	100.1

B'. $Sb_2Fl_8(NH_3)_3$; *wahrscheinlich* $HFl,NH_2.SbFl_3.NH.SbFl_3.NH_2,HFl$. *Difluorhydrat des Diamido-diantimontrifluor-imids.* — Man fügt zu NH_3, welches in einem Rohr von schwerschmelzbarem Glase in fl. Luft kondensiert wurde, $SbFl_5$; nachdem die erste heftige Entw. weißer Dämpfe beendet ist, schmilzt man zu und erhitzt im Ullmann-Rohr zwölf Stunden lang auf 100°, öffnet alsdann und läßt das NH_3 verdampfen. Der stark mit NH_4Fl verunreinigte, zähe gelbe Rückstand wird zunächst im Vakuum bei 1 mm und 100° 1½ Stunden lang erhitzt und darauf in einer Filtrierschießröhre mit fl. NH_3 gewaschen, wobei NH_4Fl ungelöst zurückbleibt. Die Lsg. der Verb. wird dann wie beschrieben verdunstet. — Lockeres, weißes Pulver, sehr hygroskopisch und zerfließlich. Löst sich in W. unter geringfügiger Abscheidung von Antimonsäure; diese Lsg. reagiert sauer und gibt beim Verdunsten im Vakuum eine zähe, nicht kristallisierende Masse. — Die frisch bereitete Lsg. gibt mit Pb- und Fe-Salzen Sb-haltige Ndd., die sich beim Auswaschen unter Verlust des Sb zersetzen. — Beim Erhitzen im NH_3-Strom auf 300 bis 400° wird HFl abgegeben und ein weißes, NH_3, Fl und Sb enthaltendes Sublimat gebildet. Der Rückstand ist braun und enthält metallisches Sb. Er enthält vielleicht Diamidodiantimontrifluorimid. Ruff.

		Ruff.
Sb	54.15	53.60
Fl	34.29	34.31
NH_3	11.55	11.30 11.37
$Sb_2Fl_8(NH_3)_3$	99.99	

Auf S. 736 ist einzuschieben:

A'. $SbFl_5S$. — Die dunkelblaue Lsg. von S in überschüssigem $SbFl_5$ verliert den Ueberschuß des letzteren beim Erhitzen auf nicht höher als 300° und hinterläßt $SbFl_5S$ als weiße Masse. Ein Schwefelfluorid bildet sich hierbei nicht. — Schmilzt bei ca. 230° zu einer blauen Flüssigkeit. Aeußerst hygroskopisch; zerfließt an der Luft augenblicklich unter Abscheidung von elementarem S und teilweiser Reduktion zu $SbFl_3$. Wasser zersetzt, wahrscheinlich nach: $2SbFl_5S + H_2O = 2SbFl_3 + S + SOFl_2 + 2HFl$ und $SOFl_2 + H_2O = SO_2 + 2HFl$. A. löst unter Zischen und Abscheidung von S; in Benzol findet B. einer schwarzen M. statt, desgl. mit Ae., und CS_2, mit letzterem ohne Abscheidung von Schwefel. CCl_4 löst mit gelber Farbe; die Lsg. gibt beim Verdampfen auf dem Wasserbade ein gelbes, in der Kälte erstarrendes Oel; auch tritt Geruch nach S_2Cl_2 auf. Ruff.

Auf S. 758, Z. 24 v. u. ist einzuschieben:

D. $SbCl_5,N_4S_4$. — Man fügt zu einer gekühlten Lsg. von $SbCl_5$ in $CHCl_3$, welches mit P_2O_5 entwässert ist, eine h. Lsg. von N_4S_4 in $CHCl_3$. Alsbald scheidet sich $SbCl_5,N_4S_4$ in wohldefinierten, roten Nadeln aus, die sich unter $CHCl_3$ langsam, an der Luft bei gewöhnlicher Temp. etwas schneller, bei 222° rasch zersetzen. Wegen dieser Zersetzlichkeit aus $CHCl_3$ nicht umkristallisierbar. Davis (*J. Chem. Soc.* **89**, (1906) 1577).

	Berechnet.	Davis. Gefunden.
N	11.6	12.00
S	26.5	26.2
Cl	36.8	37.3

Auf S. 762, Z. 7 v. o. ist einzuschieben:

G. $SbFl_5Br$. — Br vereinigt sich mit $SbFl_5$ bei Zimmertemp. unter geringer Erwärmung zu einer wachsweichen M., die bei wenig erhöhter Temp. schmilzt. Ihre Härte ist am größten und ihre Bromtension bei Zimmertemp. bis 140° am geringsten, wenn sie auf ein Mol. $SbFl_5$ ein At. Br enthält. Enthält sie mehr Br, so läßt sich dies durch Erwärmen im CO_2-Strom entfernen, doch tritt bereits eine geringe Dissoziation auf, welche in der Nähe des Sdp. des $SbFl_5$ vollständig wird. — W. zersetzt unter Lsg. des $SbFl_5$ und Abscheidung des Broms. Ruff (*Ber.* **39**, (1906) 4319).

Auf S. 767, Z. 1 v. u. ist einzuschieben:

V. Antimon, Jod und Fluor. A. $SbFl_5J$. — $SbFl_5$ und J vereinigen sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Fügt man einen Ueberschuß von J hinzu und erhitzt das entstehende Prod. im CO_2-Strome nicht ganz bis zum Sdp. des J, so hat der Rückstand die konstante Zus. $SbFl_5J$. — Dunkelbraun. Schmp. etwas unter 80°; beim Erhitzen auf über 260° tritt Zers. ein und es geht ein Destillat der Zus. $(SbFl_5)_{1.4}J$ über. Zersetzt sich mit W. nur langsam, da es sich mit einer Schicht von J bedeckt; reagiert ähnlich wie $SbFl_5$, jedoch träger.

B. $(SbFl_5)_2J$. — Wird erhalten wie A), jedoch unter Verwendung eines Ueberschusses von $SbFl_5$ und Erhitzen im CO_2-Strome auf 160 bis 220°. — Dunkelblaugrüne, kristallinische M.; Schmp. 110 bis 115°. Erhitzt man auf 240°, so destilliert auch hier eine Flüss. der Zus. $(SbFl_5)_{1.4}J$. Joddämpfe entstehen selbst bei 240° noch nicht. — Löst sich in W. unter

Zischen und Abscheidung des gesamten Jods; reagiert wie ein lockeres Additionsprod. von $SbFl_5$ und Jod. RUFF.

Im Original für A) und B) auch analytische Angaben, die im Auszug nicht wiedergegeben werden können.

Antimontriweinsäure. $Sb(H_5C_4O_6)_3,4H_2O$. — Zu S. 775, Z. 25 v. u. — Die Lsg. der S. gibt weder mit SS. noch mit Alkalien Ndd. — Die Größe der polarimetrischen Drehung weist mit Sicherheit auf komplexe Struktur der Verb. hin. HCl bewirkt starke Depression ohne vollkommene Spaltung; Na_2CO_3 bewirkt in höheren Konz. Drehungssteigerung, bei größerer Verd. rapide Abnahme, ohne daß Linksdrehung eintritt; NaOH dreht die Drehungsrichtung um. Die erhaltenen Zahlen sind folgende (stets im 2 dcm-Rohr bei 20°, nur mit Na_2CO_3 bei 18°):

Verd.:	1/1	1/2	1/4	1/8	1/10	1/16	1/32	1/64 norm.
α_D:	+ 12.54	7.55	4.54	2.61	2.19	1.52	0.84	0.51
$[\alpha]_D$:	+ 48.8	50.3	60.5	69.9	73.0	81.1	89.9	111.1

I: 100 ccm = 15.00 g Weinsäure + 5.516 g $Sb(OH)_3$. — II: 100 ccm = 10.653 g HCl.

I in ccm:	2	2	2	2	2	2
II in ccm:	1	2	4	8	16	18 (HCl 1.19)
α_D:	+ 2.02	1.81	1.27	1.43	0.30	0.27
$[\alpha]_D$:	+ 67.3	60.3	42.3	14.3	10.0	9.0

I: 100 ccm = 15.00 g $H_6C_4O_6$ + 5.516 g $Sb(OH)_3$. — II: 100 ccm = 6.367 g Na_2CO_3.

I in ccm:	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
II in ccm:	0.5	1	2	3	4	5	6	8	12	16
α_D:	+ 2.30	2.52	2.92	2.91	2.76	1.56	1.39	1.36	1.27	1.18
$[\alpha]_D$:	+ 76.7	84.0	97.3	96.7	92.0	51.7	46.3	45.3	42.3	39.3

I: 100 ccm = 15.00 g $H_6C_4O_6$ + 5.516 g $Sb(OH)_3$. — II: 100 ccm = 9.84 g NaOH.

I in ccm:	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
II in ccm:	0.5	0.75	1	1.25	1.5	1.75	2	3	5	10
α_D:	+ 2.56	2.80	2.92	2.92	2.04	1.32	— 0.74	— 1.40	1.40	1.41
$[\alpha]_D$:	+ 85.3	93.3	97.7	97.7	68.0	44.0	— 24.7	— 46.7	46.7	47.0

GROSSMANN (*Z. physik. Chem.* **57**, (1907) 541).

Auf S. 778, Z. 12 v. u. ist einzuschieben:

c') $SbCl_3,5C_6H_5NH_2$. — Zu S. 778, Z. 12 v. u. — Aus den Komponenten. Nach Waschen mit A. weiße Nadeln, die bei 240° nicht schmelzen, sondern sich zersetzen. W. zersetzt; HCl zerlegt in die Bestandteile. LEEDS (*J. Am. Chem. Soc.* **3**, 112; *J. B.* **1882**, 500; *Ber.* **15**, (1882) 1765 (Ref.)).

Auf S. 779 bei Buchst. E. vor a) ist einzuschieben:

a') *Mit Cyanwasserstoffsäure.* $SbCl_5,3HCN$. — Man läßt gasförmige HCN auf $SbCl_5$ bei 30° einwirken. — Deutliche, klare, nicht unzers. flüchtige Prismen, welche durch W. unter Abscheidung von Antimonsäure zersetzt werden. NH_3 gibt damit eine braunrote, pulverige Masse. Enthielt 77.74% $SbCl_5$, 22.26% HCN; ber. 79.07 $SbCl_5$, 20.93% HCN. KLEIN (*Ann.* **74**, (1850) 85).

Auf S. 780, Z. 10 v. u. ist einzuschieben:

c') *Mit Anilin.* $SbCl_5,5C_6H_5NH_2$. — Zu S. 780, Z. 10 v. u. — Gleicht in Darst. und Eigenschaften der $SbCl_3$-Verb. LEEDS.

Kaliumantimonyltartrat. $K(SbO)H_4C_4O_6,0.5H_2O$. — Zu S. 801, Z. 12 v. o. — Die Eigenschaft des Kaliumantimonyltartrates, nach Verlust seines Kristallwassers bei 100° noch ein weiteres halbes Mol. H_2O beim Erhitzen auf 128 bis 130° abzugeben, und sogar

bei 160 bis 165° abermals ein halbes Mol. H_2O zu verlieren, glaubt HALE (*J. Am. Chem. Soc.* 24, 828; *C.-B.* 1902, II, 1034) am besten durch die folgende Strukturformel des Kaliumantimonyltartrates erklären zu können:

HOCO.CH(CHOH.COOK).O.SbOH
>O
HOCO.CH(CHOH.COOK).O.SbOH, nach welcher also das Sb nicht an Carboxyl, sondern an OH gebunden ist.

Zu S. 802, Z. 25 v. o. — Drehung in wss. Lsg. im 2-dcm-Rohr bei 20°:

Verd.:	1/8 norm.	1/16 norm.	1/32 norm.	1/64 norm.
α_D:	+ 5.87	2.92	1.45	0.72
$[\alpha]_D$:	+313.2	311.5	309.2	307.2
$[M]_D$:	+469.8	467.2	464.0	460.8

Drehung bei Zusatz von $NaHCO_3$ (18°). — I: 100 ccm = 8.305 g $K(SbO)H_4C_4O_6.0.5H_2O$. — II: 100 ccm = 8.620 g $NaHCO_3$:

I in ccm:	2	2	2	2	2	2	1
II in ccm:	0.5	1	2	4	8	16	16
α_D:	+ 1.90	1.63	1.42	1.10	0.77	0.50	0.24
$[\alpha]_D$:	+253.3	217.3	189.3	147.3	102.6	66.7	64.0

Drehung bei Zusatz von Na_2CO_3 (18°). — I: wie oben. — II: 100 ccm = 6.367 g Na_2CO_3:

I in ccm:	2	2	2	2	2
II in ccm:	0.2	0.4	0.6	0.8	1
α_D:	+ 1.76	1.30	0.92	0.70	Niederschlag
$[\alpha]_D$:	+234.7	173.3	122.7	93.3	—

Drehung bei Zusatz von NaOH (2 dcm; 18°). — I: wie oben. — II: 100 ccm = 9.840 g NaOH:

I in ccm:	10	10	5	5	5	2.5	1.25
II in ccm:	4	6	4	6	10	2	1
α_D:	— 3.86	3.88	1.87	1.88	1.88	0.88	0.39
$[\alpha]_D$:	—205.3	207.1	199.5	200.5	200.5	187.7	164.4

GROSSMANN (*Z. physik. Chem.* 57, (1907) 536). — Die Resultate von BAUDRAN konnte GROSSMANN nicht bestätigen.

Natriumsulfantimonat. — Zu S. 821. Z. 2 v. u. — Kubisch; tetraedrisch pentagondodekaedrisch. Kombination eines vorherrschenden Tetraeders {111} mit untergeordnetem Gegentetraeder {1̄11}, {110} und einem rechten oder linken Pentagondodekaeder {201} oder {210}, zuweilen auch beide, aber von verschiedener Größe. Die Drehung für mittlere Farben 2.7°) stimmt mit dem Sinne der geometrischen Form des Pentagondodekaeders überein; bei den wenigen beide Pentagondodekaeder zeigenden Kristallen folgt sie meist dem größer ausgebildeten. GROTH (*Phys. Kryst.* 1905, 519).

Auf S. 831 ist einzuschieben:

C. $BaSO_4.Sb_2(SO_4)_3.6H_2O$. — Darst. wie die der analogen Ca-Verb., vgl. unten. — Sehr feine Nadeln. KÜHL (*Z. anorg. Chem.* 54, (1907) 257).

	Berechnet.	KÜHL. Gefunden.	
Ba	15.80	15.76	15.60
Sb	27.64	27.11	27.45
SO_4	44.15	43.88	44.10

Auf S. 834 ist einzuschieben:

D'. $SrSO_4.Sb_2(SO_4)_3.6H_2O$. — Zu S. 834. — Darst. wie die der analogen Ca-Verb., vgl. unten. — Seidenglänzende Nadeln. KÜHL.

		Kühl.	
Sr	10.69	10.86	10.52
Sb	29.32	29.65	29.56
SO_4	46 83	46.7	46.90
H_2O	13.16	14.09	
$SrSO_4,Sb_2(SO_4)_3,6H_2O$	100.00	101.30	

Auf S. 836 ist einzuschieben:

C. $CaSO_4,Sb_2(SO_4)_3,6H_2O$. — Man löst 3 g Sb_2O_3 (1 Mol.) in etwa 150 ccm konz. H_2SO_4 in der Hitze, andererseits 4 g (2 Mol.) $CaSO_4,2H_2O$ in etwa 80 ccm H_2SO_4 und konzentriert die vereinigten Lsgg. durch Abrauchen. Sobald die Ausscheidung des Salzes beginnt, läßt man erkalten und befreit die sich reichlich ausscheidenden seidenglänzenden, feinen Nadeln durch Abpressen auf Thon und von der Mutterlauge. Kühl.

		Kühl.	
Ca	5.19	5.05	5.00
Sb	31.12	31.26	29.95
SO_4	49.71	49.85	49.54
H_2O	13.98	14.38	
$CaSO_4,Sb_2(SO_4)_3,6H_2O$	100 00	100.54	

Antimon und Silicium. — Zu S. 844. — Die Schmelzen der verschiedensten Mischungen von Sb und Si geben beim Erstarren einen Rest, welcher erst beim Schmp. des Sb fest wird; es gibt demnach keine Verb. von Si mit Sb. Die Schmelzkurve fällt mit abnehmendem Si-Gehalt langsam und regelmäßig bis auf eine Temp. von 1200° bei etwa 94 Mol.-Proz. Sb, worauf sie bei noch höheren Sb-Gehalten sehr steil abfällt, ohne daß Knicke beobachtet werden können. Es existieren Mischkristalle mit 1 bis 100 % Si, was auch durch Untersuchung der Schliffe festgestellt wurde; die Legierung mit 99.0 % Si war vollkommen homogen. Williams (*Z. anorg. Chem.* 55, (1907) 12).

Auf S. 849, Z. 5 v. o. ist einzuschieben:

A'. Mn_3Sb_2 und Mn_2Sb, sowie allgemeines über Mn-Sb-Legierungen. — Die Erstarrungsverhältnisse in Mn-Sb-Gemischen sind in folgender Tabelle wiedergegeben:

Gew.-% Mn	100	98	90	80	70	65	58	55	53	50
Atom-% Mn	100	99.	95.2	89.8	83.6	80.3	74.1	72.7	71.1	68.6
Beginn der Krist.	1228°	1226°	1208°	1135°	1053°	—	—	900°	914°	918°
Erster Haltepunkt	—	—	899°	897°	900°	901°	900°	900°	—	—
Zeitdauer in Sek.	—	—	25	55	80	90	115	130	—	—
Gew.-% Mn	48	45	42.5	41	40	37.5	35	34	33	32
Atom-% Mn	66.9	64 1	61 8	60.3	59.3	56.7	54.1	52.9	51.8	50.7
Beginn der Krist.	919°	905°	891°	880°	877°	850°	839°	834°	826°	815°
Zweiter Haltepunkt	—	852°	853°	853°	852°	—	—	—	—	—
Zeitdauer in Sek.	—	30	75	110	80	—	—	—	—	—
Gew.-% Mn	30	25	20	14	10	9	5	2.5	0.5	0
Atom-% Mn	48.4	42.1	35.3	26.2	19.5	17.8	10.3	5.3	1.1	0
Beginn der Krist.	787°	753°	699°	659°	579°	577°	598°	616°	629°	630°
Dritter Haltepunkt	576°	578°	579°	577°	577°	577°	577°	578°	577°	—
Zeitdauer in Sek.	30	90	140	200	240	260	130	60	10	—

Zur Erzielung homogener Legierungen müssen die Mischungen über den Schmp. des Mn erhitzt und gut umgerührt werden. — Aus dem aus obigen Zahlen entworfenen Diagramm ergibt sich die Existenz der Verbb. Mn_2Sb und Mn_3Sb_2, nicht aber der von Wedekind angeblich aufgefundenen

Verb. MnSb, vgl. A''. — Die Verb. Mn_3Sb_2 schmilzt bei 852°, ist silb grau, Härte 2 bis 3. — Die Verb. Mn_2Sb schmilzt bei 919°, ist äußerli von Mn_3Sb_2 nicht zu unterscheiden, besitzt Härte 3 bis 4 und ist wenig spröde als Sb oder Mn. Sie wird von 10 %iger $FeCl_3$-Lsg. schwer ang griffen, während Mn_3Sb_2 hiervon stärker angeätzt wird. — Das Eutekt kum zwischen Sb und Mn_3Sb_2 liegt bei 17.8 At-% Mn, bei höherem M Gehalt bis zu 50.0 % Mn existiert dieses Eutektikum neben Mischkristalle von Mn_3Sb_2 und Sb. Zwischen 50.0 und 60.3 % Mn werden die Legierunge vollständig homogen, während zwischen 60.3 und 65.0 % Mangan Mn_3Sb_2 nebe Mn_2Sb-haltigen Mischkristallen auftritt; letztere sieht man allein zwische 65 und 69 % Mn, wodurch die Legierungen wieder homogen erscheine Bis 72.7 At.-% Mn treten dann diese Mischkristalle neben einem Eutekt kum mit 72.7 At.-% Mn auf. Bei noch höherem Mn-Gehalt sieht ma dieses Eutektikum neben Mn-Kristallen. WILLIAMS (*Z. anorg. Chem.* 5 (1907) 2).

Der Ferromagnetismus dieser Legierungen wurde zuerst von HEUSLE (*Z. angew. Chem.* **17**, (1904) 260) beobachtet. Die magnetische Permeabilitä ist am stärksten bei der Zus. der Verb. Mn_2Sb, nimmt mit steigender Mn-Gehalt ab und ist bei 98 % Mn verschwunden. Mn_3Sb_2 ist wenige magnetisierbar als Mn_2Sb; der Magnetismus wird dann mit steigender Sb-Gehalt schwächer, ist aber bei 1 % Mn noch merklich. Der Magnetis mus von Mn_2Sb verschwindet bei 250 bis 260°, derjenige von Mn_3Sb_2 be 320 bis 330°, welche Tempp. durch Beimischung von Sb oder Mn (in Misch kristallen) nicht geändert werden. WILLIAMS.

A''. MnSb. — Man überschichtet 30 g zerstoßenes metallisches Sb im hessische Tiegel mit 87 g Manganthermit und entzündet denselben. Aus dem so erhältlichen Re gulus wird das unveränderte Mn mittels HCl entfernt, während überschüssiges Sb daran durch vorsichtiges Erwärmen im Cl-Strom abgetrieben wird. Der noch nicht einheitliche Rest wird schließlich mit trockenem Br extrahiert. — Homogenes, schwarzes, kristallinische Pulver. Stark ferromagnetisch, etwa doppelt so stark als das Borid, besonders in kom-pakter Form. Weicher als das Borid, aber dennoch sehr hart; von niedrigerem Schmp. als das Borid, jedoch nur in Quarz- oder MgO-Röhren schmelzbar; kompakte Stücke lassen sich schwierig schmelzen. Nimmt beim Magnetisieren remanenten Magnetismus an; leitet den elektrischen Strom nur in kompakten Stücken, während das gepreßte Pulver großen Widerstand zeigt. — Gegen SS. besonders in der Kälte relativ beständig; warmes Königs-wasser löst allmählich. WEDEKIND u. FETZER (*Ber.* **40**, (1907) 1266). — Nach den oben beschriebenen Versuchen von WILLIAMS dürfte in MnSb keine chemische Verb. vorliegen.

		WEDEKIND u. FETZER.	
Mn	31.5	30.9	31.1
Sb	68.5	68.1	68.15
MnSb	100.0	99.0	99.25

Fritz Ephraim.

TELLUR.

Physikalische Eigenschaften. — Zu S. 862, Z. 20 v. u. — Ueber den Brechungsexponenten des Te-Dampfes. CUTHBERTSON u. METCALFE (*Proc. Roy. Soc.* **179**, A. 202; *C.-B.* **1907**, II, 126).

Chemisches Verhalten. Gegen Metalle und deren Verbindungen. — Zu S. 867, Z. 19 v. u. — AsH_3 und SbH_3 werden durch Te unter B. von Telluriden und H_2Te zersetzt. F. JONES (*Proc. Chem. Soc.* **23**, 164; *C.-B.* **1907**, II, 1388).

Atomgewicht. — Zu S. 869, Z. 20 v. u. — W. MARCKWALD (*Ber.* **40**, (1907) 4730) fand neuerdings durch Ueberführung von H_6TeO_6 in TeO_2 im Mittel aus 6 Versuchen, bei denen 50.3699 g H_6TeO_6 34.9558 g TeO_2 gaben das At.-Gew. Te = 126.85 ± 0.02, also niedriger als das des Jods.

Analytisches. — Zu S. 871, Z. 28 v. u. — Ueber den mikrochemischen Nachweis von Te im Kupfer. F. W. HINRICHSEN u. O. BAUER (*Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Gross-Lichterfelde* **25**, 119; *C.-B.* **1907**, II, 1358).
Zu S. 872, Z. 10 v. o. — Ueber die Trennung des Te von Schwermetallen. BRAUNER u. KUZMA (*Ber.* **40**, (1907) 3362; *C.-B.* **1907**, II, 941).

WISMUT.

Physikalische Eigenschaften. — Zu S. 939, Z. 27 v. u. — Ueber den Elastizitätsmodul des Bi. GRÜNEISEN (*Ann. Phys.* [4] **22**, 801; *C.-B.* **1907**, II, 15).
Zu S. 940, Z. 24 v. o. — Ueber die Kompressibilität des Bi. TH. W. RICHARDS (*Z. Elektrochem.* **13**, 519; *C.-B.* **1907**, II, 1143).
Zu S. 942, Z. 20 v. o. — Ueber den Einfluß von Zug auf die elektrische Leitfähigkeit des Bi. W. ELLIS WILLIAMS (*Phil. Mag.* [6] **13**, 635; *C.-B.* **1907**, II, 15).

Chemisches Verhalten. — *Gegen Metalle und Metallsalze.* — Zu S. 946, Z. 5 v. o. — Fe und Bi lösen sich weder in festem noch in fl. Zustande ineinander, auch bilden sich keine Verbb, ISAAC u. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* **55**, (1907) 58; *C.-B.* **1907**, II, 882).
Spektrum. — Zu S. 948, Z. 9 v. u. — Ueber die Grenzstrahlen des Bi-Spektrums. DE GRAMONT (*Compt rend.* **144**, (1907) 1101; *C.-B* **1907**, II, 279).

Analytisches. — Zu S. 949, Z. 23 v. o. — Ueber den Nachweis von As in Wismutpräparaten. CALDWELL (*Am. J. Pharm.* **79**, 201; *C.-B.* **1907**, II, 180).
Zu S. 950, Z. 26 v. o. — Trennung des Bi von Hg mittels Na_3PO_4. A. STÄHLER (*Chem.-Ztg.* **31**, (1907) 615; *C.-B.* **1907**, II, 426).
Zu S. 950, Z. 31 v. o. — Ueber die Best. von Bi in Schlacken. NAMIAS (*Monit. scient.* [4] **21**, II, 751; *C.-B.* **1907**, II, 2080).

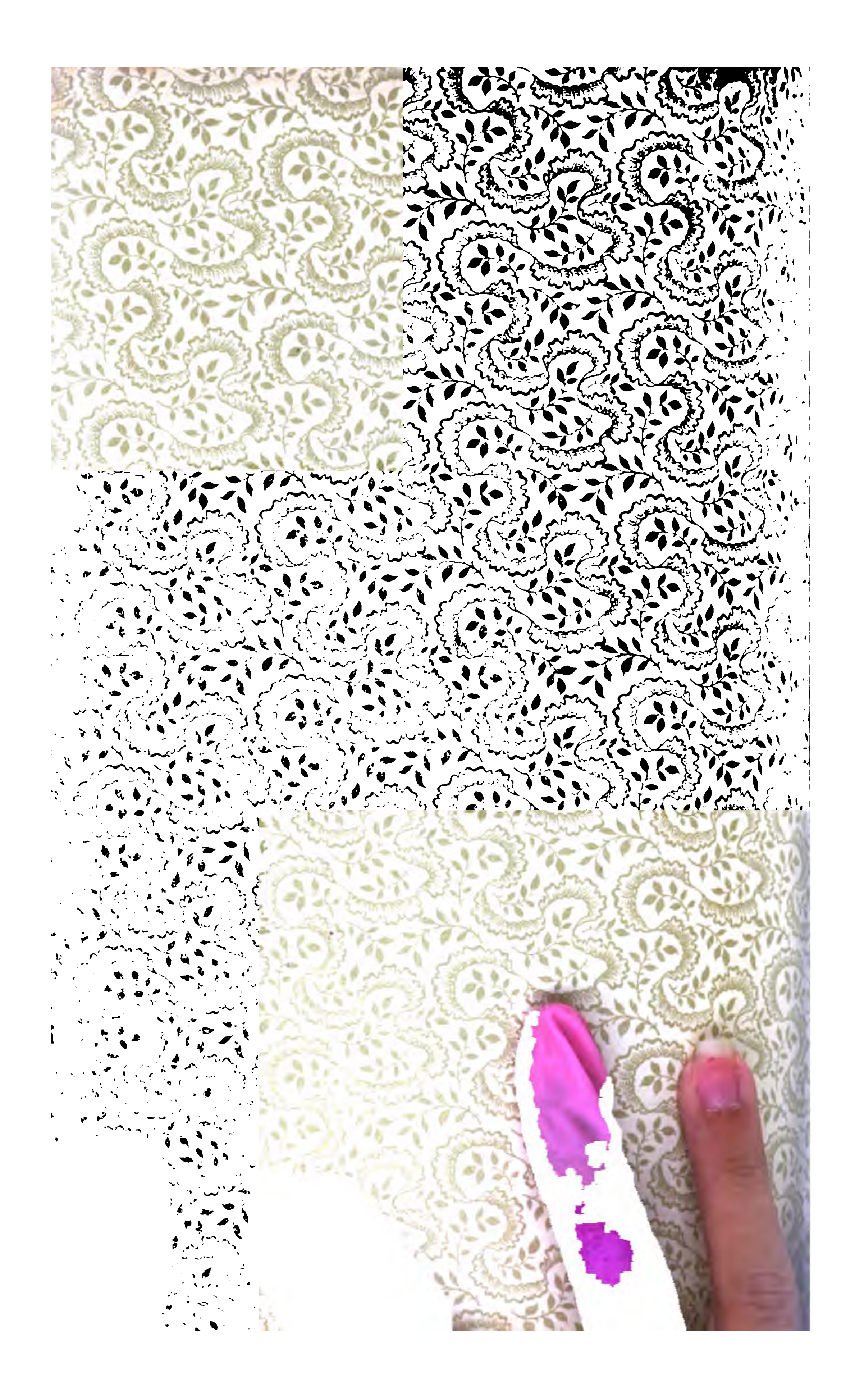
Wismutsulfate. — $Bi_2O_3,2SO_3,3H_2O$ *bzw.* $(BiOH)SO_4,H_2O$. — Bismutoylsulfat verbindet sich mit Stannisulfat zu $Sn(SO_4)_3,BiOH$. R. F. WEINLAND u. H. KÜHL (*Z. anorg. Chem.* **54**, (1907) 244; *C.-B.* **1907**, II, 524).

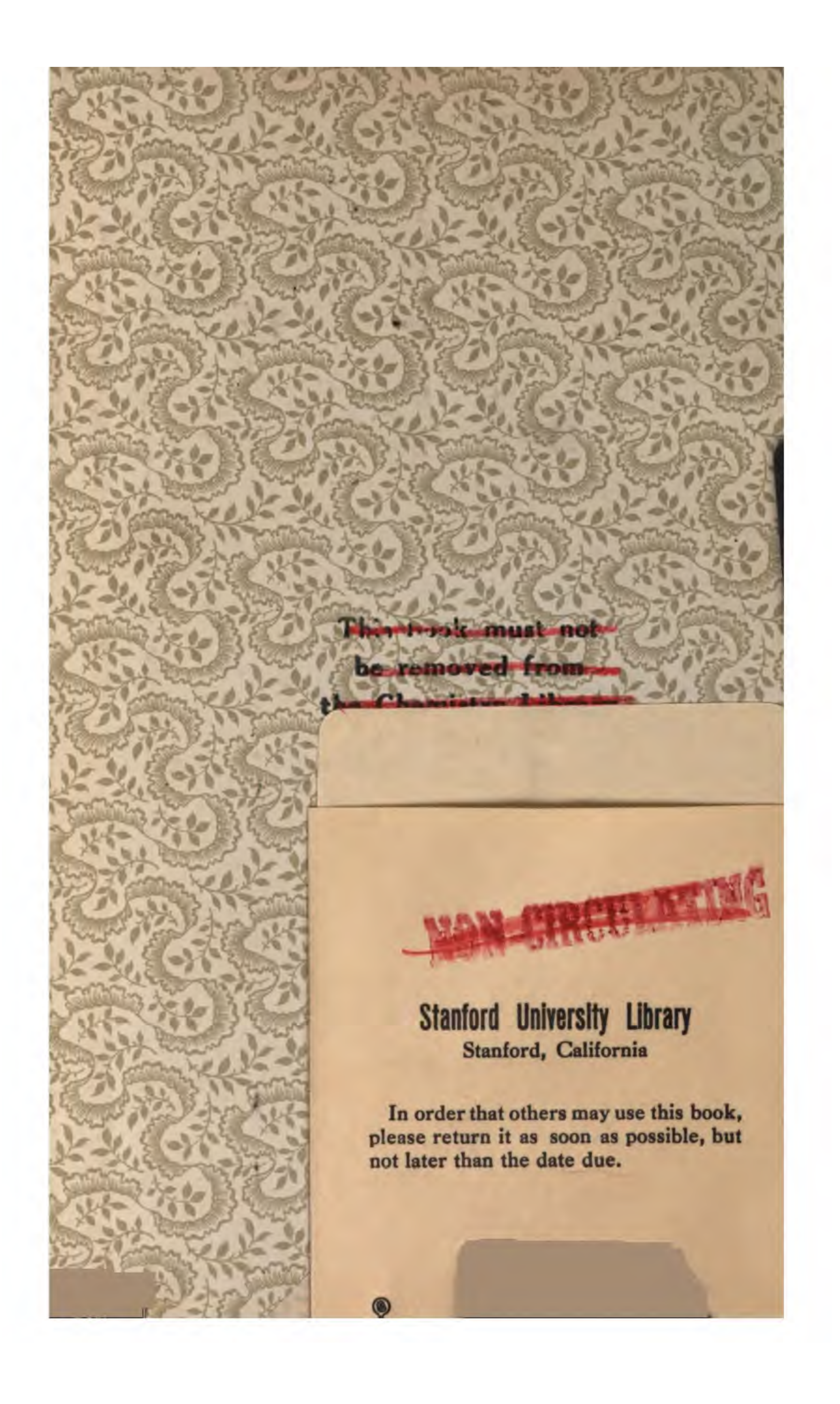
$BiFl_5$. *Wismutpentafluorid?* — Zu S. 986, Z. 5 v. u. — Die Lsg. des $BiFl_5$ ist überaus zersetzlich, besonders an rauhen Oberflächen und läßt sich nur in Flußspatgefäßen länger aufbewahren. Sie zersetzt sich mit H_2O_2 stürmisch nach: $BiFl_5 + H_2O_2 = BiFl_3 + 2HFl + O_2$. Diese Rk eignet sich am besten zur quantitativen Best. des $BiFl_5$-Gehaltes der Lsg. O. RUFF (*Z. angew. Chem.* **1907**, II, 1218).

C. *Wismutoxyfluorid mit fünfwertigem Bi?* — Zu S. 987, Z. 5 v. o. — Beim Eindampfen einer Lsg. von Bi_2O_5 in HFl im Vakuum bleibt ein Oxyfluorid von gelber Farbe zurück, welches von W. unter B. von Bi_2O_5 zersetzt wird und beim Reiben oder Erhitzen auf 80° explosionsartig in $BiFl_3$ und O zerfällt. O. RUFF (*Z. angew. Chem.* **1907**, II, 1218).

Wilhelm Prandtl.






must not
be removed from
Stanford University Library
Stanford, California
In order that others may use this book, please return it as soon as possible, but not later than the date due.

